

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Siliciuration superficielle du Tungstène
et oxydation des Siliciures et du Silicium**

DEUXIÈME THÈSE

**Les réacteurs de laboratoire permettant de déterminer
la cinétique chimique vraie d'une réaction gaz-solide
en vue de son application industrielle**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques (Sciences Appliquées)

par **Christian GELAIN**

Ingénieur E.N.S.I.C.

soutenues le

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. **AUBRY**, Président

LE GOFF,

CASSUTO,

VILLERMAUX,

} Examinateurs

1969

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0055

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Siliciuration superficielle du Tungstène
et oxydation des Siliciures et du Silicium**

DEUXIÈME THÈSE

**Les réacteurs de laboratoire permettant de déterminer
la cinétique chimique vraie d'une réaction gaz-solide
en vue de son application industrielle**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques (Sciences Appliquées)

par **Christian GELAIN**

Ingénieur E.N.S.I.C.

soutenues le

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. AUBRY, Président

LE GOFF,

CASSUTO,

VILLERMAUX,

} Examinateurs

Etude sur les propriétés et l'oxydation des métaux et du zinc

par

les professeurs de physique, chimie et minéralogie
de l'université de Leiden, sous la direction de
M. le professeur de physique

par M. le professeur de physique, chimie et minéralogie

de l'université de Leiden, sous la direction de M. le professeur de physique

par M. le professeur de physique, chimie et minéralogie

de l'université de Leiden



de l'université de Leiden, sous la direction de M. le professeur de physique

1875

UNIVERSITEIT VAN LEIDEN

1875-1876

PHYSIQUE

1875-1876

PHYSIQUE

ANNEE SCOLAIRE 1968-69

DOYEN : M. AUBRY

ASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY -
 LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ -
 DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER
 GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET
 Mlle MATHIEU

Professeurs

MM.

DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	+BASTICK	Chimie
BARRIOL	Chimie théorique	DUCHAUFOUR	Pédologie
BIZETTE	Physique	GARNIER	Agronomie
GUILLIEN	Electronique	NEEL	Chimie Organique Indus.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BERNARD	Géologie Appliquée
BOLFA	Minéralogie	+CHAMPIER	Physique
NICLAUSE	Chimie	+GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	+CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	+WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	Mme HERVE	Méthodes mathématiques de la physique
SUHNER	Physique Expérimentale	FELDEN	Physique
CHAPON	Chimie Biologique	+GOSSE	Mécanique physique
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	+DAVOINE	Physique (ENSMIM)
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	HORN	Physique (1er cycle)
+MALAPRADE	Chimie	ROCCI	Géologie
FAIVRE	Physique appliquée	Mme LUMER	Mathématiques
		N...	Chimie biologique
		N...	Mécanique appliquée
		N...	Chimie Physique

(+) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES ---

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie
DEVLOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie appliquée (brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1er cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
DEPAIX	Probabilités & Statistiques
N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...	Mécanique (I.S.I.N.)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

*A mon Maître
Monsieur le Professeur LE GOFF*

*A ma Femme
A ma Famille*

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S., sous la conduite de Monsieur le Professeur LE GOFF.

Je suis profondément reconnaissant à mon Maître pour l'intérêt et le soutien qu'il ne cessa de me témoigner pendant ces recherches. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée dans la rédaction de ce mémoire et pour la formation que j'ai pu acquérir sous sa bienveillante direction.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury d'examen, et Monsieur le Professeur VILLERMAUX d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mon Chef de Groupe, Monsieur CASSUTO, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues tout au long de ce travail.

J'exprime également ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle que j'ai reçue.

Je suis heureux enfin de témoigner ma sympathie à tous mes camarades de laboratoire avec lesquels j'ai eu les contacts les plus amicaux et je suis reconnaissant aux collaborateurs techniques du Centre de Cinétique Physique et Chimique, et notamment à M. SCHOULLER, pour leur précieux concours.

SILICIURATION SUPERFICIELLE DU TUNGSTENE
ET OXYDATION DES SILICIURES ET DU SILICIUM

PLAN GENERAL

- Première partie : INTRODUCTION
- Deuxième partie : METHODES EXPERIMENTALES
- Troisième partie : SILICIURATION SUPERFICIELLE DES RUBANS DE TUNGSTENE
- Quatrième partie : OXYDATION DES RUBANS SILICIURES OU RECOUVRETS DE SILICIUM
- Cinquième partie : CONCLUSION
- Nomenclature

INTRODUCTION

La siliciuration superficielle des métaux réfractaires est une technique de protection contre l'oxydation à haute température utilisée déjà depuis plusieurs années, mais, si le cas du molybdène commence à être bien connu, peu d'études fondamentales des mécanismes mis en jeu ont été effectuées sur les autres métaux, et notamment sur le tungstène. En revanche, la carburation du tungstène par décomposition d'hydrocarbures à la surface d'un ruban ou d'un filament et sa décarburation par des composés oxygénés (O_2 , H_2O , CO_2) ont fait l'objet de nombreuses recherches, dans ce laboratoire tout particulièrement ; des mécanismes mettant en évidence le rôle des réactions hétérogènes d'apport ou de retrait du carbone à la surface et de la diffusion de celui-ci à l'intérieur du solide ont été élaborés et des méthodes expérimentales à la fois originales, simples et efficaces ont été mises au point : il semblait possible de les généraliser et de les appliquer au cas où l'élément diffusant est non plus le carbone, mais le silicium.

Après les travaux de M. LETORT, X. DUVAL, M. NICLAUSE et P. LE GOFF établissant les bases théoriques d'étude des réactions hétérogènes gaz-solide et mettant en évidence l'intérêt des mesures en régime de Knudsen qui éliminent toute réaction en phase homogène et permettent d'atteindre les processus hétérogènes seuls, P. LE GOFF (1) a montré que de nombreux hydrocarbures se décomposent complètement au contact du tungstène nu avec des rendements élevés en donnant de l'hydrogène et du carbone qui diffuse à l'intérieur du métal, tandis que R. VALENTIN-GUDEFIN (2) a constaté que les chocs sur une couche de carbone sont infiniment moins efficaces et aboutissent souvent à la formation de radicaux libres. Par analogie avec ces recherches, il semblait intéressant d'étudier la décomposition hétérogène d'un silane Si_nH_{2n+2} sur le tungstène et sur le silicium et d'essayer de l'utiliser comme méthode d'apport du silicium, car, comme nous le verrons dans la troisième partie de ce mémoire, les siliciurations réalisées par les différents auteurs grâce à des cémentations en phase solide ou gazeuse permettent difficilement d'être maître de la vitesse d'apport. Le monosilane SiH_4 , plus stable vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau que ses homologues supérieurs, paraissait convenir particulièrement pour ces expériences.

La mesure de la conductance électrique de rubans très minces de tungstène pendant la carburation et la décarburation, réalisée d'abord par M.R. ANDREWS (3), a permis à J. WACH (4 et 5) d'observer que la transformation du métal en couches de carbures CW_2 et CW dépend de la compétition entre la réaction chimique superficielle et la diffusion du carbone vers l'intérieur et de déceler l'existence de deux régimes différents : un régime "réactionnel" pendant lequel les couches croissent linéairement, quand la réaction chimique régit la carburation ; un régime "diffusionnel" pendant lequel les couches croissent paraboliquement, quand la carburation est réglée, au contraire, par la diffusion. La formation de couches de siliciures W_5Si_3 et WSi_2 ayant été indiquée par les différents auteurs, comme nous le verrons dans la troisième partie, il semblait possible d'utiliser une méthode analogue pour étudier la siliciuration du tungstène et pour essayer de mettre en évidence les deux régimes de transformation, puisque seul le régime diffusionnel avait été obtenu jusqu'alors.

En chauffant des rubans carburés en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, M. R. ANDREWS (3), J.A. BECKER et coll. (6), P. LE GOFF (1) et J. WACH (4 et 5) ont montré qu'il y a combustion du carbone en l'oxyde volatil CO , ce qui provoque la décarburation. Comme nous le verrons dans la quatrième partie de ce mémoire, les différents auteurs ont constaté que les siliciures de tungstène résistent bien à l'oxydation à l'air sous la pression atmosphérique au-dessus de $1100-1300^\circ\text{C}$, tandis qu'un phénomène de "peste" apparaît aux températures inférieures. Nous nous demandons donc si, par des chauffages en présence d'oxygène, il serait possible de "désiliciurer" des rubans de tungstène préalablement convertis en siliciures et de déterminer les conditions dans lesquelles les siliciures allaient, au contraire, jouer un rôle protecteur ; le cas plus simple de l'oxydation du silicium pur paraissait pouvoir faire l'objet d'une étude préliminaire.

Après avoir décrit dans la partie suivante les méthodes expérimentales utilisées, nous étudierons la siliciuration superficielle de rubans de tungstène par décomposition hétérogène du monosilane SiH_4 dans une troisième partie et l'oxydation des rubans siliciurés ou recouverts de silicium à basse pression d'oxygène pur dans une quatrième partie.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

- (1) P. LE GOFF - Thèse d'Etat, Nancy (1955)
- (2) R. VALENTIN-GUDEFIN - Thèse, Nancy (1958)
- (3) M.R. ANDREWS - J. Phys. Chem., 27, 270 (1923)
- (4) J. WACH - Thèse de Troisième Cycle, Nancy (1965)
- (5) J. WACH et P. LE GOFF - Revue des Hautes Températures et Réfractaires, 3, 165-178 (1966)
- (6) J.A. BECKER, E.J. BECKER et R.G. BRANDES - J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)

DEUXIEME PARTIE

METHODES EXPERIMENTALES

II-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- II-11 - Appareil
- II-12 - Grandeurs mesurées
- II-13 - Produits utilisés

II-2 - METHODE D'ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION HETEROGENE DU SILANE OU DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

- II-21 - Rendement global B du réacteur
- II-22 - Rendement b de réaction par choc
- II-23 - Ordre cinétique n et énergie d'activation Q de la réaction

II-3 - METHODE D'ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- II-31 - Grandeurs expérimentales utilisées
- II-32 - Système d'équations fondamentales liant les épaisseurs des couches
- II-33 - Résolution du système d'équations fondamentales
- II-34 - Mise en oeuvre de la méthode
- II-35 - Etude des transformations du ruban pendant l'oxydation

II-4 - METHODE D'ETUDE DE LA SURFACE DU RUBAN

- II-41 - Pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ
- II-42 - Pouvoir émissif total ϵ_t

II-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II-11 - Appareil

L'appareil est représenté sur la figure (II,1) ; il est en verre Pyrex, muni de robinets graissés et formé de trois parties : une zone à vide moyen (10^{-6} torr) constituant le système d'introduction des gaz, une zone réactionnelle à haut vide (10^{-8} torr) exempte de graisse, une zone à vide moyen (10^{-6} torr) permettant de mesurer les débits de gaz sortant du réacteur.

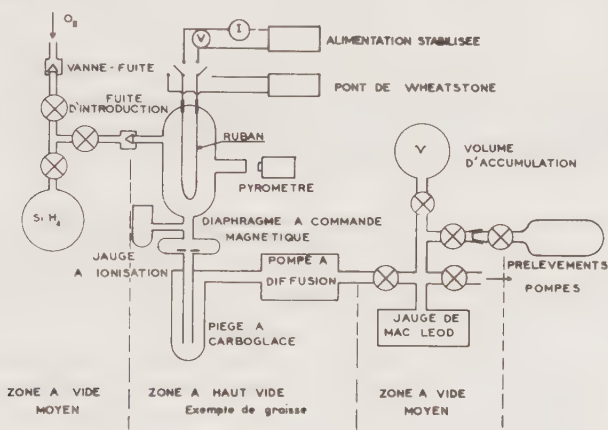


Fig. II,1 - Schéma de principe de l'appareil

II-111 - Système d'introduction des gaz

Le silane est stocké dans un ballon à une pression inférieure à une atmosphère. L'oxygène provient d'une bouteille de gaz comprimé reliée en permanence à l'installation par un manomètre-détendeur et une vanne-fuite métallique réglable. SiH_4 ou l'oxygène sont introduits dans le réacteur soit par une fuite capillaire calibrée d'une conductance de 10^{-3} l/sec environ, soit par une vanne-fuite métallique réglable si des conductances supérieures sont nécessaires. On obtient un débit de gaz constant en établissant dans le système d'introduction une pression stationnaire constante ; pour SiH_4 la pression est la tension de vapeur à la température d'ébullition de l'azote liquide (10^{-2} torr environ) ou de l'oxygène liquide ($2,3 \cdot 10^{-1}$ torr environ) ; pour l'oxygène la pression est réglée à l'aide de la vanne-fuite reliant le manomètre-détendeur à l'appareil en verre.

II-112 - Réacteur

Le réacteur est une ampoule cylindrique dans laquelle le ruban de tungstène est suspendu à deux passages verre-métal de faible résistance électrique et chauffé par effet Joule grâce à une alimentation en courant continu stabilisée en tension. Les dimensions du ruban sont les suivantes : longueur = 20 cm environ ; largeur = 0,1 cm ; épaisseur = 0,003 cm environ.

Le réacteur n'est relié directement à aucun robinet graissé pour éviter que des vapeurs de graisse ne se décomposent sur le ruban ; une bride métallique à joint en or permet de l'ouvrir aisément pour changer le ruban.

L'ampoule est évacuée en permanence par une pompe à diffusion de mercure qui permet d'obtenir une pression résiduelle de 10^{-8} à quelques 10^{-9} torr, mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation ; deux pièges à carboglace, destinés essentiellement à condenser les vapeurs de mercure, sont intercalés entre la pompe et le réacteur.

Le silane ou l'oxygène sont introduits dans le réacteur en régime dynamique de Knudsen à des pressions stationnaires p variant de 10^{-6} à 10^{-3} torr. La vitesse de pompage s à la sortie du réacteur est sensiblement constante dans ce domaine de pression et nous avons obtenu pour SiH_4 et O_2 $s = (7,5 \pm 0,6) 10^{-1}$ l/sec (cf. annexe (I)).

Un diaphragme à commande magnétique est placé à la sortie du réacteur ; il est constitué de disques métalliques percés de trous calibrés, qui peuvent être appliqués à l'aide d'aimants sur la canalisation de pompage, et permet d'abaisser la vitesse de pompage à

$$s = (8,3 \pm 0,6) 10^{-2} \text{ l/sec et à } s = (8,3 \pm 0,2) 10^{-3} \text{ l/sec.}$$

II-113 - Système de mesure des débits de gaz évacués du réacteur

Les gaz non condensables introduits dans le réacteur ou formés au cours de la réaction sont évacués par la pompe à diffusion de mercure placée à la sortie du réacteur et refoulés dans le système de mesure des débits, qui est constitué par un volume d'accumulation étalonné V et une jauge de MacLeod permettant de mesurer la pression totale p' de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-1}$ torr.

Le volume V est formé, selon les débits, par la combinaison des volumes de plusieurs ballons, des canalisations et de la jauge de MacLeod, déterminés par la méthode pondérale classique et par des détenteurs de gaz ; il peut varier entre les valeurs :

$$V = (1,09 \pm 0,01) \text{ l} \quad \text{et} \quad V = (6,57 \pm 0,01) \text{ l}$$

Une ampoule, reliée à l'appareil par un rodage graissé, sert à prélever des échantillons de gaz qui seront analysés au spectromètre

de masse.

Pour évacuer les gaz, cette partie de l'appareil peut être mise en communication avec un groupe de pompage classique (pompe à diffusion de mercure et pompe à palettes).

II-12 - Grandeurs mesurées

II-121 - Débits de gaz sortant du réacteur

On accumule les gaz sortant du réacteur dans le volume V et on trace la courbe d'évolution de la pression totale p' au cours du temps t ; si la courbe p'(t) est une droite de pente ($\Delta p' / \Delta t$), le débit de gaz G est constant et a pour valeur :

$$G = V \times \left(\frac{\Delta p'}{\Delta t} \right)$$

Compte tenu des incertitudes de détermination de V et de ($\Delta p' / \Delta t$), G est connu avec une précision de 1 à 2 %. Si V est exprimé en litres et ($\Delta p' / \Delta t$) en torrs par seconde, G est obtenu en torr-litre par seconde.

II-122 - Température du ruban

La température de brillance T_B du ruban est mesurée à l'aide d'un pyromètre RIBAUD monochromatique ($\lambda = 0,66\mu$) à disparition de filament, monté sur crémaillère et pointé sur les zones non déformées du métal, avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$. La visée s'effectue à travers une fenêtre du réacteur conçue pour éviter que les dépôts de silicium ou d'oxydes formés au cours de certaines manipulations empêchent la mesure.

La méthode de calcul de la température vraie T du ruban à partir de la température de brillance T_B ainsi déterminée est donnée dans la section (II-41).

II-123 - Grandeurs électriques

Lorsque le ruban est chauffé par effet Joule, on mesure, avec une précision de l'ordre de 1%, l'intensité du courant qui le traverse et la différence de potentiel entre les deux passages verre-métal auxquels il est suspendu.

A la température ambiante (22°C) on détermine à l'aide d'un pont de Wheatstone la résistance électrique existant entre les deux passages verre-métal ; elle varie de quelques dixièmes d'ohm à quelques ohms et est obtenue avec une incertitude de $\pm 10^{-3} \Omega$. On en déduit la résistance électrique R du ruban en lui retranchant la résistance des passages verre-métal, soit $(2,7 \pm 0,1)10^{-2} \Omega$.

II-124 - Masse et dimensions initiales du ruban

Avant d'introduire le ruban dans le réacteur on mesure sa masse initiale m (0,1 g environ), sa longueur l (20 cm environ) et sa largeur (0,1 cm pour tous les rubans) avec une incertitude de $\pm 0,2$ mg pour m , $\pm 0,2$ mm pour l et $\pm 0,01$ mm pour la largeur.

L'épaisseur initiale e_w^0 (30 μ environ) est déterminée à partir de l (en cm), de la largeur (0,1 cm) et de la résistance électrique initiale R^0 (en ohm), mesurée après un chauffage sous vide de 2 heures environ à 2100°C suivi de "flashes" à 2500°C destinés à purifier et à recristalliser le ruban, par la relation :

$$e_w^0 = 5,55 \cdot 10^{-5} \frac{l}{R^0}$$

en prenant la résistivité ρ_w du tungstène pur égale à 5,55 $\mu\Omega \times \text{cm}$ à 22°C (1) ; e_w^0 est obtenue avec une précision de 3% environ et nous avons vérifié que les valeurs correspondent bien à l'ordre de grandeur donné par des mesures au palmer.

II-125 - Corrections d'"effets de bouts"

Du fait de la conduction thermique des traversées verre-métal, les extrémités du ruban chauffé sont portées à une température bien inférieure à celle de sa zone centrale et les réactions de surface et les phénomènes de diffusion y sont considérablement ralentis. Nous avons supposé que ces "effets de bouts" sont localisés dans une partie du ruban où il n'y a ni réaction ni diffusion, qui peut être déterminée de façon moyenne en étudiant le profil longitudinal de température du ruban au pyromètre ; suivant les températures et l'état du ruban, nous avons obtenu des longueurs soumises aux "effets de bouts" représentant de 2 à 10% de la longueur totale avec une précision de l'ordre de 10%. Pour connaître la longueur, la masse et la résistance électrique du ruban qui interviennent réellement dans les phénomènes, il faudra donc corriger dans ces proportions les grandeurs brutes mesurées.

II-13 - Produits utilisés

II-131 - Rubans de tungstène

Le tungstène provient de la Société Metallwerk Plansee et sa pureté, indiquée par le fabricant, est de 99,95 % ; les principales impuretés sont : Fe (50 ppm), O₂ (50 ppm), SiO₂ (100 ppm), C (50 ppm).

Les rubans sont obtenus industriellement par étirage et on observe au microscope une orientation préférentielle des grains des échantillons non traités dans le sens de l'étirage qui risque de rendre les résultats irreproductibles. Tous les rubans sont donc préalablement chauffés sous vide à 2100°C pendant 2 heures et soumis à des "flashes" à 2500°C, ce qui entraîne une purification et une recristallisation.

II-132 - Gaz

L'oxygène est fourni par la Société l'Air Liquide avec une pureté garantie de 99,995 %.

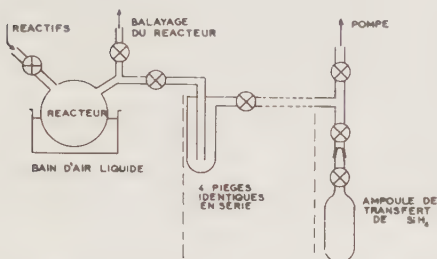
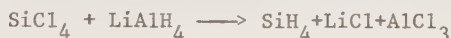


Fig. II,2 - Appareil de préparation de SiH_4

Le monosilane SiH_4 a été préparé au laboratoire, dans l'appareil schématisé sur la figure (II,2), car sa réactivité vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène nécessite de grandes précautions et rend son transport difficile. La méthode utilisée, préconisée par C.H. LEWIS et coll. (2) et par A.E. FINHOLT et coll. (3), consiste à faire réagir du tétrachlorure de silicium SiCl_4 sur de l'hydruure de lithium-aluminium LiAlH_4 en présence de diéthyléther anhydre selon la réaction spécifique suivante :



On utilise pour cette synthèse des réactifs très purs : l'éther diéthylique est fourni par la Société Merck et contient moins de 0,2% d'eau et moins de 0,005 % d'autres im-

puretés ; LiAlH_4 "pur" provient de la Société Prolabo "pur".

Les réactifs sont introduits successivement dans le réacteur balayé par un courant d'azote et condensés à la température d'ébullition de l'air liquide ; une fois mis sous vide (10^{-3} torr environ), le réacteur est réchauffé progressivement jusqu'à la température ambiante à laquelle la réaction a lieu. Les gaz sortant du réacteur (SiH_4 , SiCl_4 non consommé, des vapeurs de solvant) sont alors séparés par condensation fractionnée dans une série de pièges portés à des températures différentes (température d'ébullition de l'air liquide ou de sublimation de la carboglace) ; le silane pur est recueilli dans une ampoule munie d'un rodage graissé, permettant de le transférer dans l'appareil principal.

L'analyse du silane au spectromètre de masse n'a pas révélé la présence d'impuretés et on peut considérer SiH_4 comme pur à 99,9 % au moins.

II-2 - METHODE D'ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION HETEROGENE DU SILANE OU DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

II-21 - Rendement global B du réacteur

B est la fraction du débit de SiH_4 ou d'oxygène traver-

sant le réacteur qui est consommée et peut être obtenu par simple comparaison des débits de gaz G sortant du réacteur lorsque le ruban est allumé (état r) et lorsqu'il est éteint (état a).

Dans le cas de la décomposition de SiH_4 les échantillons de gaz prélevés à la sortie du réacteur et analysés au spectromètre de masse sont des mélanges de SiH_4 et d'hydrogène, ce qui montre que dans le domaine de pressions stationnaires p utilisées (10^{-6} à 10^{-3} torr) SiH_4 se décompose suivant la réaction : $\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$; le rendement s'écrit donc :

$$B = \frac{G_r}{G_a} - 1$$

Les valeurs expérimentales sont comprises entre 50 % et 100 % et, compte tenu de l'incertitude de mesure des variations de G, leur précision est d'environ 3%.

Dans le cas de la réaction de l'oxygène il y a consommation d'oxygène, mais aucun des produits formés ne sort du réacteur à l'état gazeux ; le rendement devient donc :

$$B = 1 - \frac{G_r}{G_a}$$

Les valeurs expérimentales vont de 0 à 100 % et, compte tenu de l'incertitude de mesure des variations de G, leur précision est d'environ 1%.

II-22 - Rendement b de réaction par choc

Pour des réacteurs courts à orifices d'entrée et de sortie des gaz distincts fonctionnant comme le nôtre en régime dynamique de Knudsen, P. LE GOFF (4) a montré que le rendement global B, qui varie d'un réacteur à un autre, peut être relié à une grandeur caractérisant véritablement la réaction, le rendement b par choc.

b est la probabilité pour chaque molécule de réagir au cours d'un un choc sur le ruban et s'obtient par la relation :

$$b = \frac{1}{v_m} \frac{B}{1-B}$$

dans laquelle v_m est un facteur géométrique qui dépend du réacteur.

Le facteur v_m est le nombre moyen de chocs subis par chaque molécule sur le ruban ; sa méthode d'évaluation est donnée dans l'annexe (I) et pour notre réacteur, suivant la position du diaphragme à commande magnétique, $v_m = 60$ chocs, $v_m = 530$ chocs et $v_m = 5300$ chocs environ, avec une précision de l'ordre de 5 à 10 %.

Pour la décomposition de SiH_4 les valeurs de b sont comprises entre 1 et 10^{-3} environ ; pour la réaction de l'oxygène b varie de 1 à des valeurs extrêmement faibles (inférieures à 10^{-5}). b est obtenu

avec une précision $\frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{1}{1-B} \frac{\Delta B}{B}$, qui est assez médiocre (pour les rendements B élevés notamment) quand on veut déterminer sa valeur absolue, mais qui devient meilleure lorsqu'il s'agit d'étudier ses variations relatives.

II-23 - Ordre cinétique n et énergie d'activation Q de la réaction

P. LE GOFF (4) a montré que b dépend de la pression stationnaire p_r du gaz réactif dans le réacteur lorsque le ruban est allumé et de la température T du ruban selon la relation :

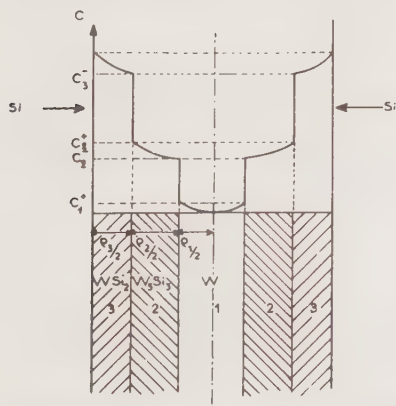
$$b = p_r^{n-1} f(T)$$

L'ordre cinétique n est déterminé en traçant, à température constante, la courbe log b en fonction de log p_r . Nous ne pouvons pas mesurer directement la pression p_r , mais nous l'obtenons à partir de B, du débit de gaz G_a sortant du réacteur lorsque le ruban est éteint et de la vitesse de pompe s à la sortie du réacteur par la formule :

$$p_r = \frac{G_a}{s} (1-B)$$

L'énergie d'activation Q est déterminée en traçant, à pression p_r constante, la courbe log b en fonction de $1/T$.

II-3 - METHODE D'ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN



Le silicium apporté au cours des opérations de siliciuration sur les deux faces du ruban diffuse à l'intérieur du métal suivant deux fronts de progression plans et parallèles et peut former avec le tungstène, selon sa concentration c et comme l'indique le diagramme de phases du système binaire W-Si, trois phases (fig. (III,3)) : une solution solide du silicium dans le tungstène, puis les siliciures de tungstène W_5Si_3 et WSi_2 . Le ruban est alors transformé, comme le montre la figure (II,3), en une superposition de couches dont nous nous proposons de déterminer la nature et l'épaisseur par une méthode continue et non destructive analogue à celle employée par J. WACH (5 et 6) pour étudier la carburation et la décarburation du tungstène. Après destruction du ruban, des analyses aux rayons X seront faites pour mettre au point la méthode et

Fig. II,3 - Coupe du ruban - Profil de concentration du silicium pendant la siliciuration

pour certaines vérifications, mais la détermination directe des épaisseurs de couches sur une coupe du métal par des mesures au microscope ou à la sonde de CASTAING ne sera pas possible à cause des problèmes délicats de polissage soulevés par la faible épaisseur des couches (inférieure à 20 μ).

II-31 - Grandeurs expérimentales utilisées

II-311 - "Rapport atomique" du ruban P

P est le rapport du nombre N_{Si} d'atomes-grammes de silicium apportés au nombre N_W d'atomes-grammes de tungstène du ruban.

Si m est la masse initiale en grammes du ruban corrigée des effets de bouts et si on prend la masse atomique du tungstène égale à 184 g, on obtient donc : $N_W = m/184$.

Puisque le silane se décompose uniquement sur le ruban suivant la réaction : $SiH_4 \longrightarrow Si + 2H_2$, le nombre d'atomes-grammes de silicium N_{Si} apportés en t secondes, pour un débit G_a de silane (exprimé en torr-litre par seconde) et un rendement global de décomposition B, est donc, d'après l'équation d'état des gaz parfaits :

$$N_{Si} = \frac{B \cdot G_a \cdot t}{RT} = 5,47 \cdot 10^{-5} B \cdot G_a \cdot t$$

On a ainsi :

$$P = 10^{-2} \frac{B \cdot G_a \cdot t}{m}$$

Compte tenu des incertitudes existant sur B, G_a , t et m, P est obtenu avec une précision de 5% environ.

II-312 - Conductance électrique relative du ruban Z

Z est le rapport de la résistance initiale R° du ruban à sa résistance R, au moment où l'on désire étudier sa structure, corrigée des effets de bouts.

On a donc :

$$Z = \frac{R^\circ}{R}$$

avec une précision de l'ordre de 2% étant donné les incertitudes existant sur R et R° .

II-32 - Système d'équations fondamentales liant les épaisseurs des couches

Nous repérons par $i = 1$ les couches qui sont constituées par la solution solide du silicium dans le tungstène, par $i = 2$ celles qui sont constituées par W_5Si_3 et par $i = 3$ celles qui sont constituées par WSi_2 .

Nous pouvons écrire 3 relations entre les grandeurs expérimentales P et Z caractérisant l'ensemble du ruban et les grandeurs caractérisant chacune des couches i (le "rapport atomique" P_i , la masse volumique d_i , la résistivité électrique ρ_i et l'épaisseur e_i).

Pour simplifier les relations, il est commode d'y remplacer les épaisseurs absolues e_i par les épaisseurs relatives E_i , qui permettent de tenir compte de la dilatation du ruban pendant les transformations et qui sont définies par

$$E_i = \frac{e_i}{e_i^0}$$

e_i^0 étant l'épaisseur totale du ruban complètement converti en la phase i.

II-321 - Bilan du tungstène

La masse initiale de tungstène est égale à la somme des masses de tungstène contenues dans les diverses couches ; ceci entraîne que la somme des épaisseurs relatives E_i est égale à l'unité :

$$\sum_i E_i = 1$$

II-322 - Bilan du silicium

Le nombre total d'atomes-grammes de silicium apportés est égal à la somme des nombres d'atomes-grammes contenus dans les diverses couches, soit :

$$\sum_i P_i E_i = P$$

II-323 - Relation entre les conductances électriques relatives des phases Z_i

Pour chaque phase i on peut définir une conductance relative Z_i , rapport de la résistance électrique initiale R^0 du ruban à la résistance électrique du ruban totalement converti en la phase i :

$$Z_i = \frac{\rho_w}{\rho_i} \frac{e_i^0}{e_w}$$

La conductance électrique relative du ruban Z est la somme des conductances relatives des couches i, qui constituent en effet un ensemble de conducteurs placés en parallèle, soit :

$$\sum_i Z_i E_i = Z$$

II-324 - Système d'équations fondamentales

Nous parvenons donc au système de 3 équations linéaires à 3 inconnues E_i ($i = 1$ à 3) suivant :

$$\begin{aligned}\sum_i E_i &= 1 \\ \sum_i P_i E_i &= P \\ \sum_i Z_i E_i &= Z\end{aligned}$$

Pour qu'il y ait une solution, ce système d'équations doit être un système "de Cramer" et le nombre d'inconnues inférieur ou égal à 3. Notre méthode d'étude des transformations du ruban ne peut donc être utilisée que pour des systèmes chimiques binaires comportant 2 composés au plus ; pour la généraliser à des systèmes binaires à n composés, il faudrait savoir mesurer n grandeurs, en continu et sans destruction du ruban.

Dans le cas particulier d'un ruban formé uniquement de 2 phases une des relations devient superflue ; on peut se contenter d'une seule information expérimentale, Z ou P, mais la connaissance simultanée de Z et P est un moyen de vérifier la validité des hypothèses faites dans la mesure où les 3 équations du système doivent demeurer compatibles.

II-325 - Détermination des épaisseurs e_i^0

Lorsqu'on transforme totalement un ruban de tungstène pur de masse volumique d_w et d'épaisseur e_w^0 en la phase i de masse volumique d_i et de "rapport atomique" P_i , il y a conservation du nombre d'atomes de tungstène et l'épaisseur devient donc, si on suppose inchangées la longueur et la largeur du ruban :

$$e_i^0 = e_w^0 \cdot \left(\frac{d_w}{d_i} \right) \left(1 + \frac{M_{Si}}{M_W} \cdot P_i \right)$$

M_{Si} et M_W étant les masses atomiques du silicium et du tungstène.

La valeur la plus probable de la masse volumique du tungstène est $19,3 \text{ g/cm}^3$ d'après les travaux de GOLDSCHMIDT (7) et ceux de OWEN et IBALL (8) ; BLANCHARD et CUEILLERON (9) et R. KIEFFER et coll. (10) ont mesuré la masse volumique des siliciures W_5Si_3 et WSi_2 et donnent les valeurs : $12,2$ et $13,9 \text{ g/cm}^3$ pour W_5Si_3 et $9,25$ et $9,3 \text{ g/cm}^3$ pour WSi_2 . Si nous supposons négligeable la porosité des phases formées au cours des transformations du ruban, les masses volumiques ont donc les valeurs suivantes :

le $d_1 \neq d_w = 19,3 \text{ g/cm}^3$ puisqu'il s'agit d'une solution solide du silicium dans le tungstène à faible teneur en silicium

- $d_2 = 13,1 \text{ g/cm}^3$
- $d_3 = 9,3 \text{ g/cm}^3$

En prenant $M_{Si} = 28$ g et $M_W = 184$ g, les épaisseurs e_i^o sont donc obtenues par les relations suivantes :

$$e_1^o = e_w^o (1 + 0,15 P_i)$$

$$e_2^o = e_w^o (1,47 + 0,23 P_i)$$

$$e_3^o = e_w^o (2,08 + 0,31 P_i)$$

Nous avons vérifié que les valeurs déterminées ainsi correspondent bien à l'ordre de grandeur donné par des mesures au palmer.

II-33 - Résolution du système d'équations fondamentales

II-331 - Résolution algébrique

Le système peut être aisément résolu par une écriture matricielle puisqu'il représente une transformation linéaire faisant passer du vecteur $\vec{E}$ (E_1, E_2, E_3) des épaisseurs au vecteur $\vec{Y}$ ($1, P, Z$) des données expérimentales. On a donc : $Y = AE$, si Y et E sont les matrices colonnes associées à $\vec{Y}$ et $\vec{E}$ et si A est la matrice suivante :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ P_1 & P_2 & P_3 \\ Z_1 & Z_2 & Z_3 \end{bmatrix}$$

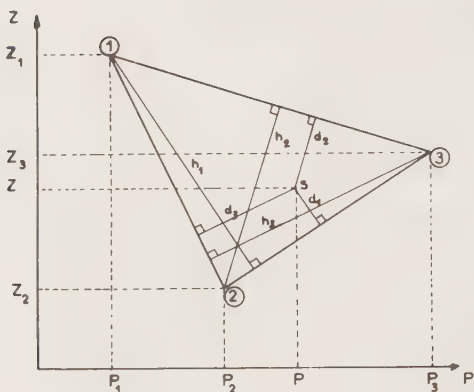
Il en découle que $E = A^{-1}Y$ si le déterminant de A n'est pas nul.

La phase 1 représente la solution solide du silicium dans le tungstène et nous verrons que $Z_1 \neq 1$ et $P_1 \neq 0$; la solution du système d'équations est alors :

$$\begin{cases} E_1 = 1 - (E_2 + E_3) \\ E_2 = \frac{P(1 - Z_3) - P_3(1 - Z)}{P_2(1 - Z_3) - P_3(1 - Z_2)} \\ E_3 = \frac{P_2(1 - Z) - P(1 - Z_2)}{P_2(1 - Z_3) - P_3(1 - Z_2)} \end{cases}$$

II-332 - Résolution graphique : le diagramme Z(P)

A chaque structure du ruban, caractérisée par un couple (P, Z) , on peut faire correspondre un point S repéré par rapport à un système d'axes rectangulaires sur lequel on porte P en abscisses et Z en ordonnées (fig. II,4). D'après les propriétés générales des



systèmes linéaires mis sous forme réduite comme le nôtre, le point S se trouve à l'intérieur d'un triangle de sommets 1(P₁ ≠ 0, Z₁ ≠ 1), 2(P₂, Z₂) et 3(P₃, Z₃) et les rapports entre sa distance à un côté et la hauteur correspondante constituent la solution du système, donc :

$$E_1 = \frac{d_1}{h_1}, \quad E_2 = \frac{d_2}{h_2} \quad \text{et} \quad E_3 = \frac{d_3}{h_3}$$

Cette solution n'existe que si les points 1, 2, 3 ne sont pas alignés.

Dans le cas particulier d'une structure diphasique le point S se déplace sur l'un des côtés du triangle : le côté 1-2 pour les phases 1 et 2, le côté 2-3 pour les phases 2 et 3, le côté 1-3 pour les phases 1 et 3. Si le ruban est formé d'une seule phase, le point S se trouve au sommet correspondant du triangle.

Fig. II,4 - Diagramme Z(P)

II-34 - Mise en oeuvre de la méthode

II-341 - Problème soulevé par l'existence de phases à large domaine d'homogénéité

Lorsqu'il y a diffusion du silicium, un gradient de concentration, dont les limites extrêmes sont fixées par le domaine d'homogénéité de la phase i, s'établit dans chaque couche i et provoque une variation des grandeurs P_i et Z_i que nous avons jusqu'ici supposées constantes. Pour nous ramener à la solution déjà établie, nous utiliserons dans ce cas les valeurs moyennes $\bar{P}_i$ et $\bar{Z}_i$ de P_i et de Z_i dans chaque couche.

Les études préliminaires que nous avons faites et les résultats de la littérature montrent que ce problème ne se pose vraiment que pour W₅Si₃ ; ce siliciure possède en effet, comme nous le verrons, un large domaine d'homogénéité allant de $\bar{P}_2^- = (0,58 \pm 0,02)$ à $\bar{P}_2^+ = (1,03 \pm 0,04)$ dans lequel, néanmoins, Z₂ reste sensiblement égal à $(0,16 \pm 0,01)$: seule l'évaluation de $\bar{P}_2$, compte tenu du profil de concentration en silicium, sera donc nécessaire.

II-342 - Détermination des paramètres P_i et Z_i

Les données de la littérature concernant le domaine d'homogénéité et la résistivité des phases du système binaire W-Si

sont imprécises et incomplètes ; nous n'avons pas pu en déduire les valeurs des paramètres P_i et Z_i , mais nous les avons obtenues expérimentalement de deux façons.

L'une est la mesure directe de P et de Z sur un ruban totalement converti en la phase i , mais elle est impossible à utiliser dans le cas de WSi_2 , car le ruban subit alors de telles déformations qu'il s'effrite ou se brise.

L'autre est la transformation progressive du ruban d'une phase en une autre au voisinage de l'équilibre thermodynamique, étudiée à l'aide du diagramme $Z(P)$: le point S décrit alors les côtés du triangle $1\ 2\ 3$ ou, plus exactement, puisque les phases possèdent un domaine d'homogénéité, les côtés du polygone $1^- 1^+ 2^- 2^+ 3^- 3^+$ (les côtés $1^- 1^+$, $2^- 2^+$ et $3^- 3^+$ correspondant aux transformations des phases 1 , 2 et 3 à l'intérieur de leur domaine d'homogénéité). Cette méthode permet à la fois de vérifier les hypothèses faites sur la structure du ruban en couches de composés et de suivre l'évolution de Z_i et de P_i à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase i , mais elle a l'inconvénient de nécessiter des variations de P très lentes.

II-343 - Influence de la température

Pendant la transformation du ruban à la température T on peut déterminer, en continu et sans éteindre le ruban, l'évolution de P par la mesure du débit de gaz à la sortie du réacteur et celle de Z par la mesure de l'intensité du courant de chauffage et de la tension aux bornes du ruban ; mais, pour calculer les variations des épaisseurs de couches, il faut connaître également la valeur des paramètres P_i et Z_i à cette température.

Comme nous le verrons, des mesures de résistivité électrique ont permis de connaître l'évolution de Z_i avec la température ; mais, nous n'avons pu, à la précision de nos mesures, déceler aucune modification sensible des abscisses des points caractéristiques du diagramme $Z(P)$ jusqu'à 2000°C et, ainsi, aucune variation importante de P_i : nous avons donc fait l'hypothèse que la largeur des domaines d'homogénéité des phases reste sensiblement constante.

Il est possible dans ces conditions d'améliorer la précision des mesures et de n'utiliser qu'une seule valeur des paramètres P_i et Z_i correspondant à une température de référence, que nous prendrons égale à 22°C , en opérant de la façon suivante : pour connaître à un instant donné la structure du ruban au cours d'une transformation à la température T , on détermine la valeur de P ruban allumé, puis on éteint brusquement le ruban pour réaliser une trempe et obtient Z par une mesure de résistance électrique au pont de Wheatstone à 22°C .

La température de référence choisie peut être réalisée aisément dans la pièce à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ près et permet des mesures de résistance

électrique au pont de Wheatstone, ce qui rend plus précise la détermination de Z et de Z_i ; de plus, la sensibilité de la méthode y est meilleure qu'aux températures élevées, car le déterminant du système d'équations fondamentales s'y écarte davantage de 0 ou, ce qui revient au même, les sommets 1-2-3 du triangle sont très éloignés d'une droite : il devient possible de détecter une variation d'épaisseur de couche de $0,1 \mu$, mais les épaisseurs absolues ne sont obtenues, compte tenu des incertitudes existant sur P_i , Z_i , d_i , P et Z , qu'à $\pm 10 \%$ près environ.

II-35 - Etude des transformations du ruban pendant l'oxydation

II-35I - Cas de l'oxydation préférentielle du silicium

Nous verrons que, dans certaines conditions de température et de pression, l'oxydation d'un ruban recouvert initialement d'une couche de siliciure WSi_2 ne provoque pas la formation d'une pellicule protectrice de silice SiO_2 , mais la combustion préférentielle du silicium en l'oxyde volatil SiO suivant la réaction : $Si + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SiO$, tandis que le tungstène reste intact et qu'une couche de siliciure W_5Si_3 apparaît en surface comme l'indique la figure (II,5).

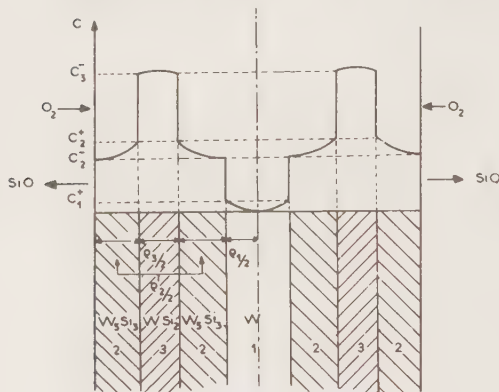


Fig. II,5 - Coupe du ruban - Profil de concentration du silicium pendant l'oxydation d'un ruban recouvert initialement d'une couche de WSi_2

lui associer le "rapport atomique"

$$P_{ox.} = \frac{N_{ox.}}{N_w} = 2.10^{-2} \frac{B.G.a.t}{m}$$

dans lequel m est la masse initiale en grammes du ruban corrigée des effets de bouts.

Notre méthode d'étude des transformations du ruban peut être encore utilisée, mais il faut y remplacer le "rapport atomique" P , qui correspond au nombre d'atomes-grammes de silicium apportés, par le "rapport atomique" ($P - P_{ox.}$) qui correspond au nombre d'atomes-grammes de silicium présents dans le ruban.

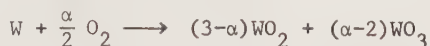
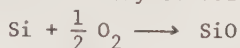
Le nombre d'atomes-grammes d'oxygène $N_{ox.}$ consommés en t secondes pour un débit G_a d'oxygène (exprimé en torr-litre par seconde) et un rendement global de consommation B est :

$$N_{ox.} = \frac{2.B.G_a.t}{RT} = 1,094.10^{-4} B.G_a.t ;$$

il est égal au nombre d'atomes-grammes de silicium éliminés sous forme d'oxyde SiO volatil et on peut

II-352 - Cas de l'oxydation simultanée du tungstène et du silicium

Dans certaines conditions de température et de pression, l'oxydation d'un ruban recouvert initialement d'une couche de siliciure W_5Si_3 a lieu, comme nous le verrons, sans la formation d'une pellicule protectrice de silice SiO_2 et entraîne la combustion simultanée du tungstène et du silicium en oxydes volatils selon les réactions :



le coefficient stoechiométrique^α de la réaction d'oxydation du tungstène pouvant varier entre 2 et 3 suivant la température et la pression ; une couche de tungstène se forme alors en surface comme l'indique la figure (II,6).

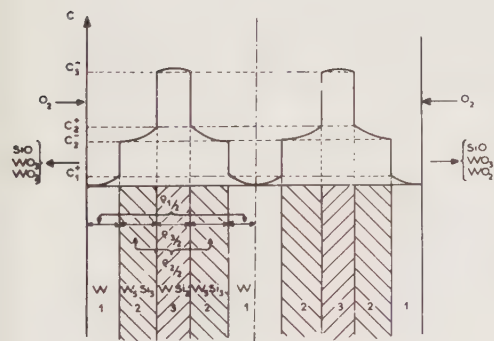


Fig. II,6 - Coupe du ruban - Profil de concentration du silicium pendant l'oxydation d'un ruban recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3

Dans le cas général d'un ruban formé des 3 phases 1, 2 et 3 notre méthode ne permet plus d'étudier les transformations du ruban, car la mesure d'une grandeur supplémentaire devient nécessaire ; mais elle peut être encore utilisée si les phases 1 et 2 existent seules.

Nous repérons par $i = 1^*$ les couches fictives correspondant au tungstène qui a quitté le ruban au cours de l'oxydation, par $i = 1$ celles qui sont constituées par la solution solide du silicium dans le tungstène et par $i = 2$ celles qui sont constituées par W_5Si_3 . Nous pouvons écrire 3 relations entre les grandeurs expérimentales ($P-P_{ox.}$) et Z et les grandeurs P_i , Z_i et E_i caractérisant les couches i , comme nous l'avons déjà fait au chapitre (II-32).

La relation correspondant au bilan de tungstène demeure valable, soit :

$$\sum_i E_i = 1$$

Il en va de même de la relation entre les conductances électriques relatives, soit

$$\sum_i Z_i E_i = Z, \text{ avec } Z_1^* = 0 \text{ puisque la cou-}$$

che correspondante a été volatilisée et $Z_1 \neq 1$ comme nous l'avons vu au paragraphe (II-331).

La relation suivante, qui correspond au bilan d'oxygène, remplace la relation relative au bilan de silicium ; elle s'obtient en écrivant que le nombre d'atomes-grammes d'oxygène consommés a servi à oxyder le silicium en SiO et le tungstène en WO_2 et WO_3 et en supposant $P_1 \neq 0$:

$$P_{\text{Ox.}} = \alpha E_1^* + (P - P_2 E_2)$$

Nous parvenons donc au système de 3 équations linéaires à 3 inconnues :

$$\begin{cases} E_1^* + E_1 + E_2 = 1 \\ E_1 + Z_2 E_2 = Z \\ -\alpha E_1^* + P_2 E_2 = (P - P_{\text{Ox.}}) \end{cases}$$

Lorsque le déterminant du système n'est pas nul, nous obtenons la solution algébrique suivante :

$$\begin{aligned} E_1 &= Z - Z_2 E_2 \\ E_2 &= \frac{\alpha(1-Z) + (P - P_{\text{Ox.}})}{\alpha(1-Z_2) + P_2} \\ E_1^* &= 1 - (E_1 + E_2) \end{aligned}$$

La résolution graphique est analogue à celle que nous avons exposée au paragraphe (II-332) : le point $S(P - P_{\text{Ox.}}, Z)$ caractérisant la structure du ruban se trouve à l'intérieur d'un triangle de sommets $1^*(-\alpha, 0)$, $1(P_1 \neq 0, Z_1 \neq 1)$ et $2(P_2, Z_2)$ comme l'indique la figure (II,7). Si les points 1^* , 1 et 2 sont alignés, il n'y a pas de solution.

Le coefficient α peut être obtenu à partir des données de la littérature ou par oxydation d'un ruban de tungstène pur, puisque dans ce cas le point S parcourt le côté 11^* du triangle.

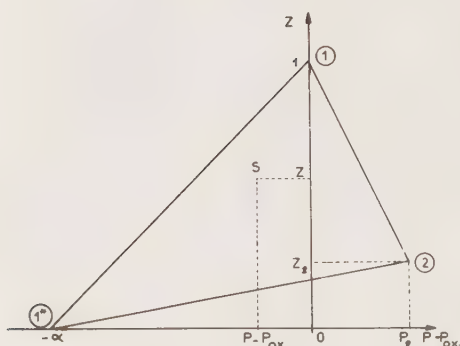


Fig. II,7 - Diagramme $Z(P - P_{\text{Ox.}})$ dans le cas de l'oxydation simultanée du silicium et du tungstène

II-4 - METHODE D'ETUDE DE LA SURFACE DU RUBAN

Les variations du rendement de choc b , si elles sont importantes, peuvent permettre de suivre l'évolution de la surface du ruban, mais l'étude des pouvoirs émissifs monochromatiques et totaux donne des indications plus précises.

II-41 - Pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ

La température vraie T en degrés Kelvin du ruban se déduit de la température de brillance T_B en degrés Kelvin mesurée au pyromètre monochromatique ($\lambda = 0,66 \mu$) RIBAUD (11) par la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_B} + 1,06.10^{-4} \log \epsilon_\lambda$$

Le pouvoir émissif ϵ_λ de la surface du ruban à la température T , qui intervient dans cette relation, ne peut pas être mesuré expérimentalement, car le ruban est trop mince pour y percer une cavité permettant la détermination directe de T en fonction de T_B par simple visée au pyromètre. Nous avons déterminé ϵ_λ sur des rubans froids par la technique de C.H. PRESCOTT et J. MORRISON (12) et supposé que ϵ_λ varie peu avec la température.

Pour cette mesure le réacteur est entouré d'une boîte métallique cylindrique, qui ne masque pas la fenêtre de visée du pyromètre et qui est recouverte intérieurement de velours blanc et éclairée par des ampoules y donnant une lumière sensiblement isotrope. Les températures T_F et T_R en degrés Kelvin, lues en pointant le pyromètre successivement sur le fond de velours et sur le ruban, permettent de déterminer ϵ_λ par la relation :

$$\log(1-\epsilon_\lambda) = 9,44.10^3 \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_R} \right)$$

L'écart entre T_F et T_R ne dépassant pas 70°C , ϵ_λ est obtenu avec une précision de l'ordre de 10% ; il en résulte que la température vraie T est déterminée avec une incertitude de $\pm 10^\circ\text{C}$.

II-42 - Pouvoir émissif total ϵ_t

L'énergie électrique fournie au ruban, sous vide ou en présence d'un gaz circulant en régime de Knudsen, est dissipée sous forme de rayonnement, puisque les pertes par conduction et par convection sont négligeables ; la radiance énergétique totale R_a peut donc être déterminée par : $R_a = V.I/S$, S étant la surface chaude du ruban, V la tension à ses bornes et I l'intensité du courant qui le traverse.

D'après la loi de Kirchhoff, le pouvoir émissif total d'une surface est défini par $\epsilon_t = R_a/\sigma T^4$, σ étant la constante de Boltzmann ; nous pouvons donc le déterminer par la relation :

$$\epsilon_t = 1,75 \cdot 10^{11} \frac{R_a}{T^4}$$

si R_a est exprimée en Watts par cm^2 et T en degrés Kelvin. Compte tenu des incertitudes existant sur S , V , I et T , R_a et ϵ_t sont obtenus avec une précision de l'ordre de 5%.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

- (1) FORSYTHE et WORTHING - *Astroph. J.*, 61, 152 (1925)
- (2) C.H. LEWIS, H.C. KELLY, M.B. GIUSTO et S. JOHNSON - *J. Electrochem. Soc.* 108, 1114-8 (1961)
- (3) A.E. FINHOLT, A.C. BOND, K.E. WILZBACH et H.I. SCHLESINGER
J. Am. Chem. Soc., 69, 2692-6 (1947)
- (4) P. LE GOFF, *J. Chim. Phys.* 359-68 (1956)
- (5) J. WACH - Thèse de Troisième Cycle, Nancy (1965)
- (6) J. WACH et P. LE GOFF - *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, 3, 165-178 (1966)
- (7) GOLDSCHMIDT - *Z. Phys. Chem.*, B-2, 251 (1929)
- (8) OWEN et IBALL - *Phil. Mag.* [6] 13, 1020 (1932)
- (9) BLANCHARD et CUEILLERON - *C.R.* 244, 1782-5 (1957)
- (10) R. KIEFFER, F. BENESOVSKY et E. GALLISTL - *Z. Met.* 43, 284-91 (1952)
- (11) G. RIBAUD - *Traité de pyrométrie optique - Revue d'optique théorique et instrumentale* - Paris (1937)
- (12) C.H. PRESCOTT et J. MORRISON - *Rev. of Sci. Instr.* 10, 36 (1939)

TROISIEME PARTIE

SILICIURATION SUPERFICIELLE DES RUBANS DE TUNGSTENE

III-1 - ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION HETEROGENE DU SILANE SUR LE RUBAN

- III-11 - Rappel bibliographique
- III-12 - Produits formés
- III-13 - Données thermodynamiques
- III-14 - Rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur les
siliciures de tungstène
- III-15 - Rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur le
silicium

III-2 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- III-21 - Détermination des paramètres P_i et Z_i
- III-22 - Evolution de l'épaisseur des couches en régime réaction-
nel et en régime diffusionnel

III-3 - ETUDE DE LA SURFACE DU RUBAN

- III-31 - Pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ
- III-32 - Pouvoir émissif total ϵ_t

RESUME

Le silane se décompose sur le ruban en donnant uniquement de l'hydrogène et du silicium, qui diffuse dans le tungstène et forme les siliciures W_5Si_3 et WSi_2 . L'énergie d'activation du rendement de décomposition par choc est $Q = (11 \pm 2)$ Kcal/mole sur W_5Si_3 , $Q = (28 \pm 5)$ Kcal/mole sur WSi_2 et $Q = (3,5 \pm 1,5)$ Kcal/mole sur le silicium ; la réaction est du premier ordre sur WSi_2 , mais sur le silicium l'ordre devient nul à des pressions supérieures à 10^{-4} torr environ, ce qui pourrait être dû à une inhibition de la surface par l'hydrogène. Les couches de siliciures croissent linéairement en régime réactionnel et paraboliquement en régime diffusif ; l'énergie d'activation du coefficient d'interdiffusion est $Q = (77 \pm 5)$ Kcal/mole dans le tungstène et $Q = (82 \pm 4)$ Kcal/mole dans W_5Si_3 . Les grandeurs caractéristiques mises en jeu (composition, résistivité) et les grandeurs superficielles traduisant l'évolution de la surface (pouvoirs émissifs monochromatiques et totaux) ont été déterminées pour les divers composés.

III-1 - ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION HETEROGENE DU SILANE SUR LE RUBAN

III-11 - Rappel bibliographique

La décomposition du silane est une méthode de siliciuration des métaux qui a été peu utilisée jusqu'à présent à cause des difficultés de sa mise en oeuvre et aucune étude cinétique de la décomposition hétérogène de SiH_4 sur le tungstène et sur les siliciures de tungstène ne semble avoir été faite.

Depuis une dizaine d'années, en revanche, de nombreuses études de la pyrolyse de SiH_4 en vue d'obtenir des dépôts épitaxiaux de silicium extrêmement pur sur des substrats de silicium ont été réalisées pour des applications en électronique, mais il ne s'agit pas en général d'études fondamentales de la décomposition hétérogène du silane sur le silicium : on réussit à obtenir des dépôts de silicium bien localisés, quoique le réacteur ne fonctionne pas en régime de Knudsen à cause de la pression élevée du silane ou de la présence d'un gaz porteur (l'hydrogène en général), en chauffant le substrat et en refroidissant le reste de l'appareil afin que la réaction hétérogène l'emporte sur la réaction homogène. Ainsi, B.A. JOYCE et R.R. BRADLEY (1) ont déterminé les variations de la vitesse de formation de la couche de silicium en fonction de la température et de la pression au voisinage de 1 torr ; ils considèrent que la réaction est purement hétérogène et obtiennent une énergie d'activation du processus de croissance $Q = (37 \pm 1)$ Kcal/mole et un ordre cinétique $n = 1,3$, ce qui indique, selon eux, une réaction du second ordre retardée par les produits de réaction et pour laquelle l'étape limitatrice serait la réaction ou la désorption plutôt que la chimisorption des réactifs. Le premier résultat relatif à la réaction hétérogène pure a été obtenu ensuite par les mêmes auteurs (2) et par G.R. BOOKER

et B.A. JOYCE (3) : ils ont étudié en ultra-vide les processus de nucléation et de croissance des couches épitaxiales de silicium en faisant tomber un faisceau moléculaire de SiH_4 d'intensité égale à 7.10^{16} molécules/cm².sec, sur une cible de silicium chauffée à 845°C et constaté qu'approximativement 0,01% des molécules incidentes se décomposaient.

La décomposition homogène du silane est encore mal connue également. Les expériences, faites vers 400°C et sous des pressions de quelques torr à quelques centaines de torr par T.R. HOGNESS et coll. (4), puis par G. FRITZ (5) et enfin par J.H. PURNELL et R. WALSH (6), ont mis en évidence, au fur et à mesure que se perfectionnaient les méthodes d'analyse, la formation de composés de plus en plus nombreux : hydrogène, divers silanes supérieurs et un dépôt solide de formule $(\text{SiH}_2)_n$. Les mécanismes proposés font intervenir le radical SiH_2 ; ou le radical SiH_3 , mais l'absence de données thermochimiques a empêché jusqu'à présent toute véritable conclusion.

III-12 - Produits formés

Pendant les études de décomposition du silane sur des rubans recouverts de siliciures de tungstène ou de silicium nous avons prélevé, à l'aide de l'ampoule placée à cet effet dans le système de mesure des débits, des échantillons de gaz dont nous avons déterminé la composition au spectromètre de masse par comparaison avec les spectres de SiH_4 établis par G.P. van der KELEN et coll. (7) et H. NEUERT et H. CLASEN (8) et avec ceux de Si_2H_6 et Si_3H_8 établis par J.D. PUPEZIN et K.F. ZMBOV (9).

Nous avons observé uniquement la présence de SiH_4 et d'hydrogène. En dégazant les pièges à carboglace placés entre le réacteur et l'ampoule de prélèvement nous n'avons pas constaté l'apparition de silanes supérieurs qui seraient condensés à basse température et aucun dépôt, pouvant correspondre à $(\text{SiH}_2)_n$, ne se forme sur les parois du réacteur pendant ces décompositions.

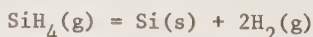
Dans le domaine de pressions stationnaires de SiH_4 utilisées (10^{-6} à 10^{-3} torr), la réaction globale de décomposition sur le silicium et les siliciures de tungstène peut donc s'écrire :



III-13 - Données thermodynamiques

Pour éviter toute erreur d'interprétation des résultats cinétiques, nous allons d'abord déterminer les conditions dans lesquelles la décomposition est thermodynamiquement possible.

La réaction globale fait intervenir l'équilibre :



de constante K ; la décomposition de SiH_4 n'est possible que si :

$$\frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{SiH}_4}} \cdot a_{\text{Si}} < K$$

K peut être calculée par la relation : $4,57 T \log K = -\Delta H + T\Delta S$ à partir des données thermodynamiques disponibles :

- l'enthalpie de formation de SiH_4 à 298°K ΔH_f° ; O. BRIMM et H.M. HUMPHREYS (10) donnent $\Delta H_f = 7,8$ Kcal/mole tandis que des valeurs négatives sont obtenues par F.G.A. STONE (11) ($\Delta H_f^\circ = -8,7$ à $-14,8$ Kcal/mole) et par F. FEHER et coll. (12) ($\Delta H_f^\circ = -11,3$ Kcal/mole), mais la valeur la plus probable, que nous utiliserons, est celle déterminée par S.R. GUNN et L.G. GREEN (13) : $\Delta H_f^\circ = (7,3 \pm 0,3)$ Kcal/mole.

- les fonctions thermodynamiques (incréments enthalpiques et entropies) déterminées par A. ALTSHULLER (14) et C. CERNY et E. ERDOS (15) pour SiH_4 , données par LANDOLT-BORNSTEIN (16) pour H_2 et par H.L. SCHICK (17) pour Si solide.

Les valeurs de K obtenues décroissent lentement de $6 \cdot 10^6$ à $3 \cdot 10^6$ environ entre 900 et 1500°K.

Lorsque l'hydrogène présent dans le réacteur provient uniquement de la décomposition de SiH_4 , on montre que :

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{SiH}_4}} = \frac{v_m b}{2}$$

en utilisant les relations établies au chapitre (II-2) et en supposant que la vitesse de pompage s de l'hydrogène est quatre fois celle de SiH_4 (puisque en régime moléculaire d'écoulement s est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire) ; la décomposition n'est donc possible que pour des pressions stationnaires de SiH_4 telles que :

$$P_{\text{SiH}_4} < \frac{4K}{a_{\text{Si}} v_m^2 b^2}$$

Il en résulte que SiH_4 peut toujours se dissocier sur le ruban placé dans le réacteur fonctionnant en régime de Knudsen puisque la valeur minimale de la pression limite, qui ferait basculer l'équilibre dans le sens de la formation de SiH_4 , obtenue pour $K = 3 \cdot 10^6$, $a_{\text{Si}} = 1$, $v_m = 5300$ (correspondant à la plus faible vitesse de pompage) et $b = 1$ (cas extrême), est $P_{\text{SiH}_4} = 320$ torrs.

Lorsqu'on introduit de l'hydrogène de façon indépendante dans le réacteur, la décomposition du silane est possible tant que :

$$P_{\text{H}_2}^2 < \frac{K}{a_{\text{Si}}} \cdot P_{\text{SiH}_4}$$

Cette condition est toujours réalisée dans notre réacteur fonctionnant en régime de Knudsen, puisque la valeur minimale de la pression limite qui ferait basculer l'équilibre, obtenue pour $K = 3.10^6$, $a_{Si} = 1$ et $P_{SiH_4} = 10^{-8}$ torr environ, est $P_{H_2} = 7$ torrs.

III-14 - Rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur les siliciures de tungstène

Nous avons déterminé le rendement b de décomposition de SiH_4 par choc à partir de la mesure du rendement global B du réacteur, comme nous l'avons vu au chapitre (II-2), et étudié ses variations en fonction de l'inverse de la température T du ruban (fig. III,1) et de la pression stationnaire p_r de SiH_4 dans le réacteur (fig. III,2) : nous en avons déduit l'énergie d'activation Q et l'ordre cinétique n de la réaction.

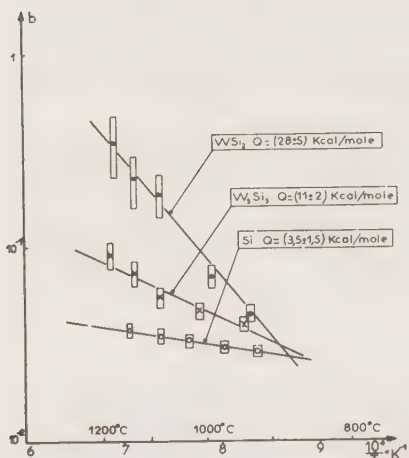


Fig. III,1 - Variations du rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur W_5Si_3 , WSi_2 et Si en fonction de l'inverse de la température

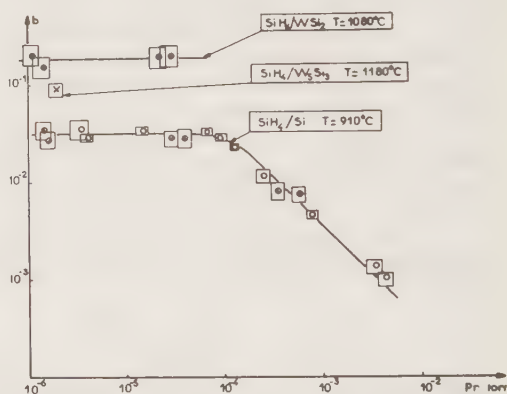


Fig. III,2 - Variations du rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur WSi_2 et Si en fonction de la pression stationnaire p_r de SiH_4 dans le réacteur (mesurée en torr) (○ $G_{H_2}/G_{SiH_4} = 0$; ◐ $G_{H_2}/G_{SiH_4} \approx 4$; ● $G_{H_2}/G_{SiH_4} \approx 6$)

Nous avons fait varier la température de 900 à 1200°C parce que le pyromètre RIBAUD ne permet pas de mesurer des températures de brillance inférieures à 850°C et qu'au-dessus de 1200°C l'évaporation du silicium cesse d'être négligeable.

Nous avons étudié la décomposition de SiH_4 sur les siliciures W_5Si_3 et WSi_2 ainsi que sur le silicium, mais l'expérience n'a pas été possible sur le tungstène. Le silicium apporté provoque la formation rapide d'une couche superficielle de siliciure W_5Si_3 et il fallait donc :

- soit abaisser la pression stationnaire de SiH_4 , mais nos moyens de détection et le vide résiduel du réacteur ne permettent pas de travailler en dessous de 10^{-6} torr,

- soit disposer d'une méthode de mesure de B instantanée ou, du moins, bien plus rapide que la méthode par accumulation que nous employons (à condition que le temps de mise en équilibre du réacteur soit suffisamment faible).

Pour réunir ces conditions, nous avons réalisé la décomposition de SiH_4 dans une enceinte à ultra-vide (quelques 10^{-10} torr) et essayé de mesurer le rendement B au moyen d'un spectromètre de masse relié directement au réacteur, mais nous nous sommes aperçus que des phénomènes secondaires (adsorption et désorption des gaz aux parois, décomposition de SiH_4 sur le filament du spectromètre) masquaient alors totalement la réaction.

Pour la décomposition de SiH_4 sur W_5Si_3 nous avons trouvé, de 900 à 1200°C et pour des pressions p_r de quelques 10^{-6} torr,

$$Q = (11 \pm 2) \text{ Kcal/mole}$$

et les valeurs moyennes de b obéissent à la relation :

$$b = 3,7 \exp \left(- \frac{11\,000}{RT} \right)$$

L'ordre cinétique n n'a pas été déterminé, car nous n'avons pu ni augmenter la pression p_r , ce qui aurait provoqué la formation rapide d'une couche superficielle de WSi_2 même à 1180°C, ni la diminuer, comme nous l'avons vu plus haut.

Pour la décomposition de SiH_4 sur WSi_2 on obtient :

$$Q = (28 \pm 5) \text{ Kcal/mole}$$

et les valeurs moyennes de b suivent la relation :

$$b = 10^4 \exp \left(- \frac{28\,000}{RT} \right)$$

de 900 à 1200°C. On a montré en outre que la réaction est du premier ordre : il est possible en effet de faire varier p_r à 1080°C de 10^{-6} torr à quelques 10^{-5} torr avant qu'une couche superficielle de silicium apparaisse et on détermine ainsi : $n = 1 \pm 0,1$; en opérant à des températures supérieures on peut étendre le domaine de variation de p_r , puisque le silicium n'apparaît en surface qu'à des pressions plus élevées, mais l'incertitude expérimentale sur b s'accroît, ce qui ne permet plus de conclure.

Il est difficile d'élaborer des mécanismes élémentaires de décomposition auxquels pourraient être rattachées les valeurs de b car, comme l'ont déjà constaté les auteurs qui ont étudié la décomposition

homogène de SiH_4 , le manque de données thermochimiques relatives aux divers intermédiaires possibles (radicaux $\text{SiH}_2 \cdot$ ou $\text{SiH}_3 \cdot$) ne permet de vérifier aucune hypothèse.

III-15 - Rendement b de décomposition de SiH_4 par choc sur le silicium

La décomposition de SiH_4 sur le silicium s'est révélée plus complexe, comme le montre la figure (III,2) = à 910°C on a observé une réaction du premier ordre ($n = 1 \pm 0,05$) pour des pressions p_r de SiH_4 inférieures à 10^{-4} torr environ et à des pressions supérieures une réaction d'ordre 0 ($n = 0 \pm 0,1$) ; on a pu opérer ici à basse température, ce qui rend plus précise la détermination de b.

Quand l'ordre est égal à 1, nous avons mesuré

$$Q = (3,5 \pm 1,5) \text{ Kcal/mole}$$

et les valeurs moyennes de b suivent la relation

$$b = 0,14 \exp\left(-\frac{3500}{RT}\right)$$

de 900 à 1200°C (fig.(III,1)).

Suivant que l'ordre n est 0 ou 1, le rendement de choc obéit à la relation $b = f(T)/p_r$ ou $b = f(T)$; cette évolution peut s'expliquer par une inhibition de la surface par l'hydrogène formé au cours de la réaction, comme l'avaient déjà suggéré B.A. JOYCE et R.R. BRADLEY (1), en faisant l'hypothèse simple d'un "mécanisme de LANGMUIR" : on suppose qu'il y a une adsorption des molécules de silane sur le silicium nu, suivie de la réaction $\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Si} + 4\text{H}$ en phase adsorbée et de la désorption d'hydrogène moléculaire.

Soit θ la fraction de surface contaminée par l'hydrogène sur laquelle on considère l'adsorption de SiH_4 comme négligeable, g la densité de chocs des molécules de SiH_4 , γ la probabilité d'adsorption au cours de ces chocs et g' la densité de départs des molécules d'hydrogène. Le nombre de molécules de silane qui s'adsorbent, par cm^2 et par seconde, est : $\dot{N}_{\text{SiH}_4} = g\gamma(1-\theta)$ et le nombre de molécules d'hydrogène qui se désorbent est de même $\dot{N}_{\text{H}_2} = g'\theta^2$. En régime stationnaire, il vient :

$$\frac{\theta^2}{1-\theta} = \frac{2g\gamma}{g'} \text{ avec } b = \gamma(1-\theta)$$

Ces relations permettent d'expliquer les variations de b en fonction de p_r que nous avons observées, puisque g est liée à la pression p_r de SiH_4 (exprimée en torr) par : $g = 3,14 \cdot 10^{20} \cdot p_r$. Lorsque p_r est faible, la fraction de surface contaminée θ tend en effet vers 0 et

$$b \neq \gamma$$

lorsque p_r est élevée, θ tend donc vers 1 et

$$b \neq \frac{g'}{6,28 \cdot 10^{20} p_r}$$

La courbe expérimentale nous indique donc qu'à 910°C $\gamma = 3 \cdot 10^{-2}$ et $g' = 2 \cdot 10^{15}$ molécules d'hydrogène/cm².sec. environ.

La désorption de l'hydrogène d'une surface de silicium n'a pas été étudiée jusqu'à présent, mais la valeur de g' que nous avons indiquée semble raisonnable ; si nous supposons, en effet, d'après l'équation de POLANYI-WIGNER, que :

$g' = \nu \cdot n_s e^{-E'/RT}$ avec $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, fréquence de vibration des atomes d'hydrogène perpendiculairement à la surface, et $n_s = 10^{15}$ sites/cm², nombre de sites de la surface, nous aboutissons à une énergie d'activation E' de la désorption de 70 Kcal/mole environ, ce qui est compatible avec les valeurs obtenues généralement pour ces phénomènes.

Nous avons négligé dans ce mécanisme la possibilité d'une réadsorption sur le silicium des molécules d'hydrogène désorbées et vérifié la validité de cette hypothèse en introduisant simultanément dans le réacteur du silane et de l'hydrogène et en faisant varier le rapport des débits $\text{CH}_4/\text{GSiH}_4$ jusqu'à 6 : les valeurs du rendement b de décomposition ne sont pas modifiées, à la précision de nos mesures, pendant ces manipulations, comme le montre la figure (III,2). Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été obtenus à la température ambiante par R.F. SCHLIER et H.E. FARNSWORTH (18), qui ont mesuré, pour une pression de 10^{-4} torr, une probabilité d'adsorption de l'hydrogène moléculaire de l'ordre de 10^{-6} , et par J.T. LAW (19), qui a conclu à une adsorption extrêmement faible des molécules d'hydrogène pour des pressions allant de 10^{-6} à 10^{-2} torr.

Nous avons déterminé des valeurs de b supérieures à celle indiquée par B.A. JOYCE et R.R. BRADLEY (2) et par G.R. BOOKER et B.A. JOYCE (3), mais il semble que ces auteurs ont surestimé l'intensité de leur faisceau moléculaire de SiH_4 par suite d'une erreur de calcul, ce qui pourrait expliquer cette divergence.

III-2 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

III-21 - Détermination des paramètres P_j et Z_i

III-211 - Rappel bibliographique

Plusieurs études du système binaire W-Si ont été faites depuis une vingtaine d'années. Les phases ont été déterminées aux rayons X par L. BREWER et coll. (20) et, après les premiers travaux de E. GALLISTL (21) et de R. KIEFFER et coll. (22), R. BLANCHARD et J. CUEILLERON (23) ont tracé, grâce à des mesures de points de fusion et

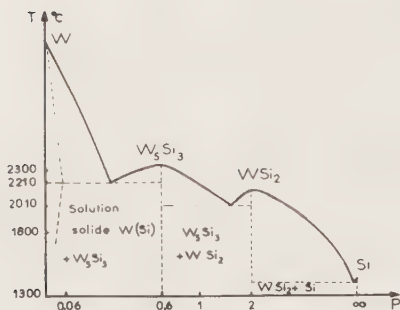


Fig. III,3 - Diagramme de phases
du système W-Si d'après
R. BLANCHARD et J. CUEILLERON (23)

et à des analyses aux rayons X, le diagramme de phases qui est indiqué sur la figure (III,3) ; d'après la plupart des auteurs le système comporte une solution solide du silicium dans le tungstène et deux siliciures W_5Si_3 et WSi_2 de "rapports atomiques" respectifs $P_2 = 0,60$ et $P_3 = 2$, puisque l'existence du siliciure W_3Si obtenu par N.N. MATYUSHENKO et coll.(24) et par L.F. VERKHOROBIN et coll. (25) n'a pas été confirmée. Mais, les données relatives aux domaines d'homogénéité des phases sont incomplètes et imprécises : d'après R. KIEFFER et coll. (22) le domaine de solution solide du silicium dans le tungstène s'étend jusqu'à $P_1^+ = 0,06$ à $1800^\circ C$; les domaines d'homogénéité des siliciures sont étroits selon L. BREWER et coll. (20) et R. BLANCHARD et J. CUEILLERON (23), alors que W. OBROWSKI (26) indique pour W_5Si_3 un domaine d'homogénéité allant de $P_2 = 0,60$ à $P_2 = 1$ environ à $2000^\circ C$

et dont la largeur diminue aux températures inférieures.

Les structures cristallines sont mieux connues : celle de WSi_2 est tétragonale de type D_{4h}^{17} et ses paramètres, mesurés par W. ZACHARIASEN (27), sont : $a = 3,21 \text{ \AA}$ et $c = 7,88 \text{ \AA}$; celle de W_5Si_3 est tétragonale de type D_{4h}^{18} , mais les paramètres du réseau déterminés par B. ARONSSON (28) ($a = 9,65 \text{ \AA}$ et $c = 4,97 \text{ \AA}$), par C.H. DAUBEN et coll.(29) ($a = 9,61 \text{ \AA}$ et $c = 4,96 \text{ \AA}$) et par E. PARTHE et coll. (30) ($a = 9,54 \text{ \AA}$ et $c = 4,93 \text{ \AA}$) sont légèrement différents, ce qui pourrait s'expliquer, selon W. OBROWSKI (26), par le fait que ces auteurs ont opéré sur des échantillons de W_5Si_3 plus ou moins riches en silicium et confirmerait l'existence d'un domaine d'homogénéité assez large.

Seule la résistivité électrique ρ_3 de WSi_2 a été déterminée à la température ambiante sur des échantillons de poudres frittées, mais il y a des divergences notables entre les valeurs des différents auteurs : en effet, si les résultats obtenus par E. GALLISTL (21) ($\rho_3 = 33,4 \text{ } \mu\Omega.\text{cm}$), par D.A. ROBINS (31) ($\rho_3 = 38,2 \text{ } \mu\Omega.\text{cm}$ par extrapolation à porosité nulle, avec un coefficient de température égal à $2,9.10^{-3}$ de 20 à $120^\circ C$) et par K. TAMURA et Y. MURAMATSU (32) ($\rho_3 = 29,5 \text{ } \mu\Omega.\text{cm}$ sont assez voisins, ceux de V.S. NESHPOR et G.V. SAMSONOV (33) ($\rho_3 = (12,5 \pm 0,2) \text{ } \mu\Omega.\text{cm}$ par extrapolation à porosité nulle) s'en écartent plus nettement.

III-212 - Tracé du diagramme Z(P)

III-2121 - Transformation progressive du ruban de tungstène en W_5Si_3 , puis en WSi_2

Nous avons transformé progressivement 3 rubans de tungstène (rubans n° 1, 3 et 4) en W_5Si_3 dans les conditions opératoires suivantes, choisies pour que les deux phases existent seules et restent toujours au voisinage de l'équilibre thermodynamique:

- le ruban est porté à 1180°C , température limite au-dessus de laquelle nous avons constaté qu'une partie du silicium apporté se vaporisait et se condensait sur la paroi du réacteur,

- le débit G_a de SiH_4 est inférieur à 10^{-5} Torr.litre/sec. et la vitesse de pompage s est maximale de façon à réaliser un apport de silicium lent,

- la transformation totale du ruban est réalisée en une quarantaine d'étapes suivies chacune d'un chauffage effectué soit sous vide à la température d'apport du silicium, soit à des températures plus élevées, pouvant atteindre 2000°C , sous un courant d'argon destiné à éviter l'évaporation du silicium.

Deux rubans de W_5Si_3 (rubans n° 1 et 15) ont été transformés en WSi_2 à 1180°C selon la même technique, mais, comme le coefficient de diffusion du silicium est plus grand dans WSi_2 que dans W_5Si_3 , nous avons pu augmenter le débit G_a de SiH_4 jusqu'à 2.10^{-4} Torr.litre/sec. environ et diminuer le nombre des étapes.

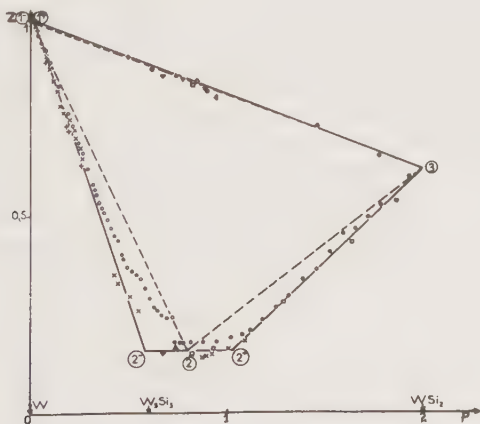


Fig. III,4 - Variations de la conductance électrique relative Z (mesurée à 22°C) en fonction du "rapport atomique" P (atomes de silicium introduits par atome de tungstène) (Rubans n° 1 $\circ$, n° 3 $+$, n° 4 $\times$, n° 7 $\diamond$, n° 8 Δ , n° 13 ∇ et n° 15 $\square$) - Diagramme $Z(P)$ -

L'évolution de la conductance électrique relative du ruban Z (cf paragraphe (II-312)), déterminée à 22°C, en fonction du "rapport atomique" du ruban P (cf. paragraphe (II-311)) pendant ces transformations est représentée sur la figure (III,4) et peut être interprétée, ainsi que nous l'avons indiqué aux paragraphes (II-332) et (II-342), de la façon suivante :

a) - le palier $1^+ 1^+$ indique la formation de la solution solide de silicium dans le tungstène, comme le confirme l'analyse aux rayons X faite sur un ruban correspondant à un point intermédiaire, sans qu'il y ait une modification de la résistivité du ruban appréciable à la précision de nos mesures,

b) - le segment de droite $1^+ 2^-$ traduit la formation progressive de la couche de W_5Si_3 au détriment de l'âme constituée par la solution solide du silicium dans le tungstène et l'analyse aux rayons X de plusieurs rubans correspondant à des points intermédiaires montre la présence de W et de W_5Si_3 uniquement ; pendant la transformation du ruban n°1 nous avons fait à chaque étape un chauffage sous vide à la température d'apport du silicium de même durée que celui-ci, qui s'est révélé insuffisant pour maintenir les phases au voisinage de l'équilibre thermodynamique lorsque la conversion dépasse 50 %, puisque les points s'écartent de la droite $1^+ 2^-$ à cause de l'enrichissement progressif en silicium de la phase W_5Si_3 ; pendant la transformation du ruban n° 4 les chauffages faits sous courant d'argon jusqu'à 2000° C ont permis d'éviter presque complètement cet inconvénient : nous avons dû néanmoins obtenir le point 2^- par extrapolation,

c) - le palier $2^- 2^+$ correspond au domaine d'homogénéité de W_5Si_3 , comme le confirment les analyses aux rayons X, et nous n'avons observé aucune variation sensible de la résistivité du ruban pendant l'enrichissement de W_5Si_3 en silicium,

d) - le segment de droite $2^+ 3$ traduit la formation progressive de la couche de WSi_2 au détriment de l'âme de W_5Si_3 et les analyses aux rayons X montrent que pendant ce parcours les rubans sont constitués uniquement de W_5Si_3 et de WSi_2 ; le sommet 3 n'a été obtenu que par extrapolation, car le ruban subit de telles tensions et de telles déformations qu'il se brise ou s'effrite au voisinage de ce point, mais nous avons vérifié par des analyses aux rayons X qu'il s'agissait alors de WSi_2 pratiquement pur.

III-2122 - Transformation directe du ruban de tungstène en WSi_2

Il est possible de trouver des conditions opératoires telles que les couches de tungstène et de WSi_2 existent pratiquement seules, la couche intermédiaire de W_5Si_3 ayant une épaisseur faible et négligeable ; mais il faut réaliser un équilibre délicat entre la vitesse d'apport du silicium et sa vitesse de diffusion à l'intérieur du ruban pour éviter la formation d'une couche de silicium

superficielle et la croissance de la couche intermédiaire de W_5Si_3 . Nous avons converti ainsi totalement un ruban de tungstène (ruban n° 7) en WSi_2 et nous en avons transformé ensuite 8 autres partiellement (rubans n° 8 à 15 en vue d'études ultérieures de la diffusion du silicium dans W_5Si_3) à 900° C environ pour un débit G_a de SiH_4 de 2.10^{-4} Torr.litre/sec. environ et une vitesse de pompage réduite $s = 8,3.10^{-2}$ l/sec ; nous avons vérifié par une analyse aux rayons X que la présence de W_5Si_3 pouvait être négligée. Comme il ne s'agit pas ici de réaliser un équilibre thermodynamique entre les phases, les apports de silicium ne sont suivis d'aucun chauffage sous vide ou sous argon.

L'évolution de la conductance électrique relative Z , mesurée à 22°C, en fonction du "rapport atomique" P , représentée sur la figure (III,4), montre qu'à ces transformations correspond bien le segment de droite 1 3.

III-213 - Etude du ruban totalement converti en W_5Si_3

Le ruban peut être totalement converti très rapidement en W_5Si_3 en opérant de la façon suivante :

- on transforme d'abord partiellement le ruban de tungstène en WSi_2 jusqu'à un "rapport atomique" P correspondant à W_5Si_3 , comme il a été indiqué au paragraphe précédent,

- on chauffe ensuite le ruban sous un courant d'argon à des températures pouvant atteindre 2000°C jusqu'à ce que sa résistance électrique cesse d'augmenter : pendant cette opération, il y a diffusion du silicium contenu dans WSi_2 et formation de W_5Si_3 ; la résistance électrique du ruban devient constante lorsque la conversion en W_5Si_3 est totale.

Trois rubans (rubans n° 8, 13 et 15) de "rapports atomiques" P compris entre 0,67 et 0,80 ont été soumis à ce traitement et les conductances électriques finales Z obtenues correspondent sensiblement au palier $2^- 2^+$; les analyses aux rayons X ne mettent alors en évidence que la présence de W_5Si_3 .

Cette étude s'est révélée impossible à réaliser sur WSi_2 puisque, comme nous l'avons indiqué, les rubans se brisent ou s'effritent avant la conversion totale.

III-214 - Les paramètres P_i et Z_i obtenus

Pendant la transformation progressive du tungstène en W_5Si_3 et de W_5Si_3 en WSi_2 nous avons soumis certains rubans à des traitements thermiques pour déterminer l'influence de la température sur les valeurs de P_i et constaté que la résistance électrique n'est pas modifiée sensiblement :

a) lorsque le ruban est éteint brusquement, ce qui réalise une

trempe, ou lorsqu'on baisse progressivement sa température jusqu'à 22°C, en le laissant même plusieurs heures aux températures intermédiaires ou en répétant plusieurs fois ces opérations,

b) - lorsqu'on chauffe un ruban dont la structure est représentée par un point des côtés $1+2^-$ ou $2+3$ du diagramme Z(P) sous un courant d'argon à des températures pouvant atteindre 2000°C, même si les chauffages durent plusieurs heures ou s'ils sont renouvelés à des températures différentes.

Il semble donc, compte tenu de la précision de nos mesures, que l'influence de la température sur les abscisses des points caractéristiques du diagramme Z(P), et ainsi sur les valeurs de P_i , soit négligeable et nous ferons l'hypothèse que la largeur des domaines d'homogénéité des phases reste sensiblement constante.

Nous aboutissons au tableau de résultats suivant, dans lequel les valeurs des résistivités ρ_i ont été calculées à partir de Z_i grâce aux formules établies aux paragraphes (II-323) et (II-325) en supposant négligeable la porosité des phases formées :

Phase i	P_i	Z_i à 22°C	ρ_i à 22°C en $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
1 (solution solide de Si dans W)	$P_1^- = 0$ à $P_1^+ = 0,015 \pm 0,005$	$Z_1 = 1 \pm 0,005$	$\rho_1 = 5,55 \pm 0,02$
2 (W_5Si_3)	$P_2^- = 0,58 \pm 0,02$ à $P_2^+ = 1,03 \pm 0,04$	$Z_2 = 0,16 \pm 0,01$	$\rho_2 = 56 \pm 3$
3 (WSi_2)	$P_3 = 2 \pm 0,06$	$Z_3 = 0,62 \pm 0,02$	$\rho_3 = 24 \pm 1$

La valeur de la résistivité ρ_3 de WSi_2 à 22°C est donc voisine de celle qui est indiquée par K. TAMURA et Y. MURAMATSU (32) et comparable aux résultats des autres auteurs. Le domaine de solution solide du silicium dans le tungstène est plus étroit que celui qui est obtenu par R. KIEFFER et coll. (22), ce qui pourrait s'expliquer par le fait que nous n'avons pas réussi à saturer complètement le tungstène en silicium, malgré les chauffages sous vide ou sous courant d'argon, à cause de la diffusion très lente du silicium dans la couche de tungstène. La largeur du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 est en bon accord avec les résultats de W. OBROWSKI (26), mais, contrairement à ses observations, elle ne nous semble pas varier sensiblement avec la température : ceci pourrait être dû, pendant les baisses de température du moins, au fait que la forme des profils de concentration dans la couche de W_5Si_3 rend impossible une rétrodiffusion du silicium destinée à faire croître l'épaisseur de WSi_2 ; il y aurait plutôt une précipitation locale du sili-

cium autour des grains de W_5Si_3 sursaturés, qui modifierait peu les valeurs de Z . Nous n'avons pas observé la formation du siliciure W_3Si dont l'existence est contestée.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe (II-341), il sera nécessaire de remplacer dans les calculs les paliers 1^{-1+} et 2^{-2+} par les points moyens équivalents 1 et 2 ; étant donné la faible teneur en silicium de la solution solide du silicium dans le tungstène, nous prendrons $P_1 \neq 0$, mais P_2 pourra varier, suivant les profils de concentration en silicium dans la couche de W_5Si_3 , entre $P_2 = P_2^- = 0,58$ et $P_2 = 1/2(P_2^- + P_2^+) = 0,80$ (valeur limite obtenue pour un profil de concentration linéaire lorsque les "rapports atomiques" aux extrémités de la couche sont P_2^+ et P_2^-).

III-215 - Variations des résistivités ρ_i avec la température

Pendant la transformation progressive du ruban de tungstène en W_5Si_3 , puis de W_5Si_3 en WSi_2 , nous avons déterminé également à chaque étape la résistance électrique à chaud, par des mesures d'intensité du courant de chauffage et de tension aux bornes du ruban, à des températures variant de 900 à 1200°C environ puisque le pyromètre n'est pas utilisable pour des températures de brillance inférieures à 850°C et qu'au-dessus de 1200°C l'évaporation du silicium n'est plus négligeable.

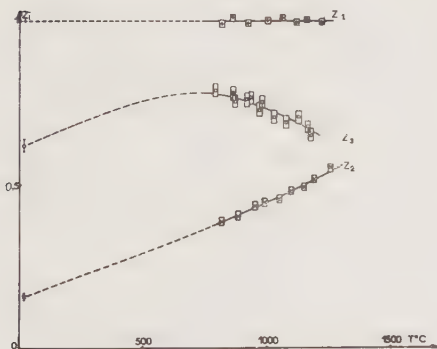


Fig. III,5 - Variations des conductances relatives Z_i en fonction de la température

Nous en avons déduit les modifications de la forme du diagramme $Z(P)$ en fonction de la température, caractérisées, puisque la largeur des domaines d'homogénéité est sensiblement constante, par les courbes d'évolution de Z_i données sur la figure (III,5). Aux températures élevées, l'"aplatissement" du triangle 123 utilisé pour la résolution graphique et le fait que le déterminant du système d'équations fondamentales utilisé pour la résolution algébrique tende vers zéro rendent moins précise notre méthode de détermination des épaisseurs de couches ; la sensibilité est bien meilleure à la température ambiante et, comme nous l'avons indiqué au paragraphe (II-343), nous avons choisi une température de référence de 22°C.

Les variations de la résistivité ρ de la solution solide du silicium dans le tungstène et des sili-

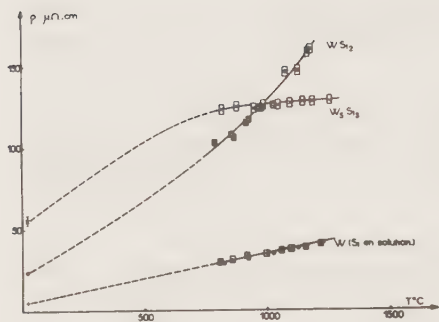


Fig. III,6 - Variations de la résistivité ρ de la solution solide du silicium dans le tungstène et des siliciures W_5Si_3 et WSi_2 en fonction de la température (● résultats de FORSYTHE et WORTHING (33))

ciures W_5Si_3 et WSi_2 de 900 à 1200°C environ ont été calculées à partir des valeurs de Z_i , grâce aux formules établies aux paragraphes (II-323) et (II-325) en supposant négligeable la porosité des phases, et sont représentées sur la figure (III,6). On constate qu'à la précision de nos mesures la résistivité ρ_1 de la solution du silicium dans le tungstène ne diffère pas de celle du tungstène pur, puisque les variations de ρ_1 en fonction de la température correspondent très sensiblement à celles qui ont été obtenues par FORSYTHE et WORTHING (34) pour le tungstène pur.

III-22 - Evolution de l'épaisseur des couches en régime réactionnel et en régime diffusionnel

III-221 - Rappel bibliographique

Les études de la croissance des couches de siliciures concernent uniquement le régime diffusionnel. En chauffant sous une atmosphère d'argon des barreaux de tungstène recouverts de disiliciure WSi_2 et en déterminant les profils de concentration du silicium à l'aide d'une sonde de CASTAING, R.W. BARTLETT et coll. (35) ont montré que l'épaisseur de la couche intermédiaire de W_5Si_3 qui se forme suit une loi parabolique dont la constante de vitesse a une énergie d'activation de 43 Kcal/mole. Les autres auteurs se sont intéressés à la croissance de la couche superficielle de WSi_2 qui apparaît sur des barreaux de tungstène pendant la cémentation en phase solide sous l'action du silicium pulvérulent, dilué dans une poudre inerte ou en présence de tétrachlorure de silicium $SiCl_4$, et pendant la cémentation en phase gazeuse sous l'action de vapeurs de silicium ; ils ont choisi des conditions expérimentales telles que la formation de la phase intermédiaire W_5Si_3 reste négligeable afin de pouvoir déterminer les épaisseurs de couches par la seule mesure des variations de masse de l'échantillon : V.Ye. IVANOV et coll. (36) ont montré que l'épaisseur de la couche de WSi_2 suit une loi parabolique et des énergies d'activation de 25 Kcal/mole et de 23,5 Kcal/mole ont été obtenues respectivement par P.R. GAGE et R.W. BARTLETT (37) et par R. DUVAL (38). La diffusion du silicium dans le tungstène pendant l'élaboration de la solution solide du silicium dans le tungstène n'a pas été étudiée.

L'observation de la texture des couches qui se forment pendant la siliciuration de barreaux de tungstène a amené L.F. VERKHOROBIN

coll. (25) à conclure que le silicium diffuse préférentiellement dans les siliciures et que la réaction du silicium qui provoque la croissance de la couche a lieu à l'interface séparant le siliciure du tungstène ; ce résultat a été confirmé par les études de marquage de la surface des barreaux à la zircone effectuées par P.R. GAGE et R.W. BARTLETT (37), qui n'ont fait apparaître aucune diffusion du tungstène dans ses siliciures.

III-222 - Régime réactionnel

Au cours des siliciurations effectuées pour tracer le diagramme Z(P) dans les conditions indiquées à l'alinéa (III-2121), nous avons constaté que les chauffages sous vide ou sous argon à des températures pouvant atteindre 2000°C n'entraînent aucune modification de la résistance électrique et de la radiance énergétique totale tant que la conversion du ruban de tungstène en W_5Si_3 ne dépasse pas 50 % et pendant la quasi-totalité de la transformation de W_5Si_3 en WSi_2 : les atomes de silicium formés pendant la décomposition de SiH_4 diffusent donc immédiatement à l'intérieur du métal et ne s'accumulent pas en surface, les profils de concentration du silicium dans les couches sont très plats et les phases restent au voisinage de l'équilibre thermodynamique même pendant les apports de silicium. Ces transformations, régies par la vitesse d'apport du silicium, correspondent donc bien au régime réactionnel.

Les conditions opératoires sont caractérisées par le flux de silicium $\psi(Si)$ qui se fixe sur le ruban, déterminé en atomes-grammes par cm^2 et par seconde à partir du débit de SiH_4 Ga(en Torr.litre/sec.), du rendement global du réacteur B et de la surface du ruban S (en cm^2) par la relation :

$$\psi(Si) = 5,47 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{B \cdot G}{S}$$

En opérant à 1180°C avec des débits de SiH_4 constants pour chaque ruban nous avons donc réalisé des transformations à flux $\psi(Si)$ constant.

Les épaisseurs relatives des couches E_2 et E_3 , définies au paragraphe (II-32) et dont sont déduites les épaisseurs absolues e_2 et e_3 , sont déterminées aisément par l'une des deux méthodes données au paragraphe (II-32) :

- dans la méthode graphique on repère la position des points S (P, Z), indiqués sur la figure (III,4), sur le côté 1+2⁻ (rubans n° 1, 3 et 4) pendant la transformation de W en W_5Si_3 et sur le côté 2+3 (rubans n° 1 et 15) pendant la transformation de W_5Si_3 en WSi_2 ,

- dans la méthode algébrique on utilise les valeurs du "rapport atomique" P ou de la conductance relative Z, puisque le système d'équations fondamentales se simplifie lorsqu'il n'y a que deux couches, comme nous l'avons indiqué dans la section (II-324) ; compte tenu des valeurs de

Z_1 obtenues, nous avons utilisé les relations :

$$E_2 = 1,19(1-Z)$$

pour la transformation de W en W_5Si_3 et :

$$E_3 = 2,17.Z - 0,35$$

pour la transformation de W_5Si_3 en WSi_2 .

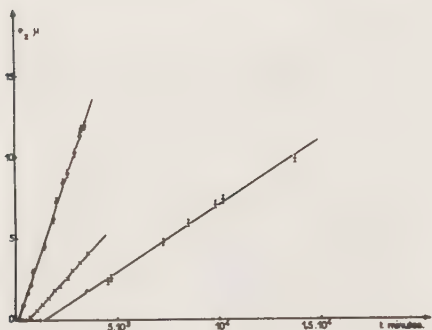


Fig. III,7 - Variations de l'épaisseur e_2 de la couche de W_5Si_3 en fonction du temps en régime réactionnel ($\psi(Si) = 3,4.10^{-11}$ atg./cm².sec. -+; $\psi(Si) = 7,5.10^{-11}$ -x; $\psi(Si) = 1,8.10^{-10}$ -o)

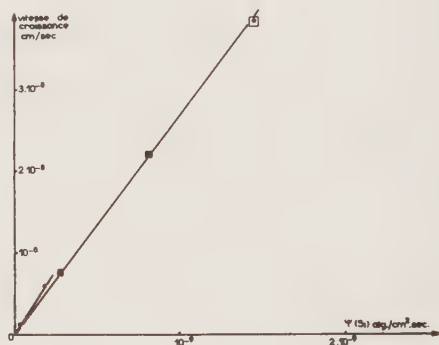


Fig. III,9 - Variations de la vitesse de croissance des couches en régime réactionnel en fonction du flux de silicium apporté $\psi(Si)$ (couche de W_5Si_3 -o; couche de WSi_2 -•)

Nous avons porté sur la figure (III,7) l'évolution de l'épaisseur e_2 de la couche de W_5Si_3 en fonction des temps t d'apport du silicium pour les diverses valeurs du flux $\psi(Si)$ utilisées ($3.10^{-11} < \psi(Si) < 2.10^{-10}$ atg./cm².sec. environ) ; e_2 croît linéairement au cours du temps avec une vitesse proportionnelle au flux de silicium $\psi(Si)$ apporté, comme le montre la figure (III,9). On peut donc écrire :

$$e_2 = \frac{\psi(Si)}{k_l} \cdot t$$

si on exprime e_2 en cm, $\psi(Si)$ en atomes-grammes par cm² et par seconde et t en secondes, la constante de proportionnalité k_l est égale à $(3,4 \pm 0,2)10^{-2}$ atg.Si/cm³ et représente, comme nous le verrons au paragraphe (III-224), l'accroissement de la concentration en silicium nécessaire pour former W_5Si_3 . On constate de même que l'épaisseur e_3 de la couche de WSi_2 croît linéairement en fonction des temps t d'apport du silicium (figure III,8) pour les diverses valeurs du flux $\psi(Si)$ utilisées

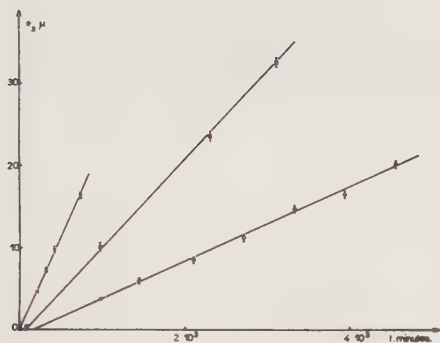


Fig. III,8 - Variations de l'épaisseur e_3 de la couche de WSi_2 en fonction du temps en régime réactionnel ($\psi(Si) = 2,8 \cdot 10^{-10}$ atg/cm².sec. - o ; $\psi(Si) = 8,2 \cdot 10^{-10}$ - □ ; $\psi(Si) = 1,47 \cdot 10^{-9}$ - x)

($3 \cdot 10^{-10} < \psi_{Si} < 1,5 \cdot 10^{-9}$ atg./cm².sec. environ) avec une vitesse proportionnelle à $\psi(Si)$ (figure (III,9)) et on peut donc écrire :

$$e_3 = \frac{\psi(Si)}{k_l} \cdot t$$

la constante k_l est égale à $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ atg.Si/cm³ et représente (cf. paragraphe (III-224)) l'accroissement de la concentration en silicium nécessaire pour passer de W_5Si_3 à WSi_2 : cet accroissement diffère peu de celui qui est nécessaire pour former W_5Si_3 et les points de la figure (III,9) relatifs à W_5Si_3 et à WSi_2 se trouvent placés sur des droites de pentes voisines. Sur les figures (III,7) et (III,8) l'épaisseur des couches e_2 et e_3 ne commence pas à croître dès les premiers apports de silicium à cause de la formation des solutions solides du silicium dans le tungstène et dans W_5Si_3 .

III-223 - Régime diffusif

III-2231 - Croissance de la couche de

W_5Si_3 à partir du couple de diffusion WSi_2/W

Lorsqu'on chauffe un ruban partiellement siliciuré et de structure thermodynamiquement instable (W et WSi_2 ou W , W_5Si_3 et WSi_2) sous vide, ou sous un courant d'argon pour éviter l'évaporation du silicium aux températures supérieures à 1200°C, la couche intermédiaire de W_5Si_3 se forme au détriment des couches de tungstène et de WSi_2 qui l'encadrent et sa croissance est réglée par la vitesse de diffusion du silicium, si la résistance de traversée des interfaces est négligeable.

Huit rubans de tungstène (rubans n° 8 à 15) ont été partiellement convertis en WSi_2 dans les conditions indiquées à l'alinéa (III-2122), puis chauffés sous vide ou sous argon et l'évolution des points S, représentant les structures des rubans dans le diagramme Z(P), pendant ces transformations à "rapport atomique" P constant est indiquée sur la figure (III,10).

En faisant l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique entre les phases est réalisé à chaque interface et en considérant, compte tenu de la précision de nos mesures, le profil de concentration du silicium dans W_5Si_3 comme sensiblement linéaire, la valeur moyenne "du rapport

atomique" P_2 de la couche 2 est : $\overline{P_2} = 1/2 (P_2^- + P_2^+) = 0,80$ (cf. paragraphe (III-214)). Nous obtenons donc les valeurs de l'épaisseur relative E_2 , graphiquement, en repérant les points S par rapport au triangle 123 tracé sur la figure (III,10) ou, algébriquement, par la relation :

$$E_2 = 1,45(1-Z) - 0,28 P$$

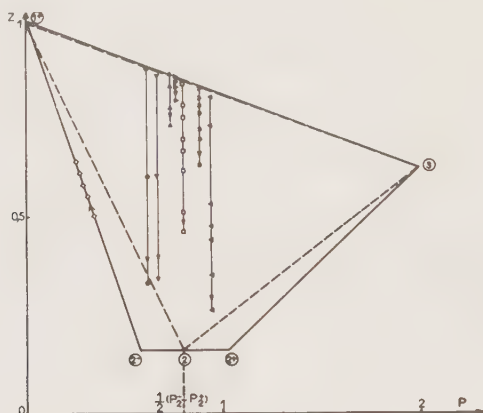


Fig. III,10 - Variations de la conductance électrique relative Z en fonction du "rapport atomique" P pendant les transformations en régime diffusif (Rubans n° 8 Δ , n° 9 ∇ , n° 10 $\triangleleft$, n° 12 $\bullet$; n° 13 ∇ , n° 14 $\oplus$, n° 15 $\square$ et n° 20 $\diamond$)

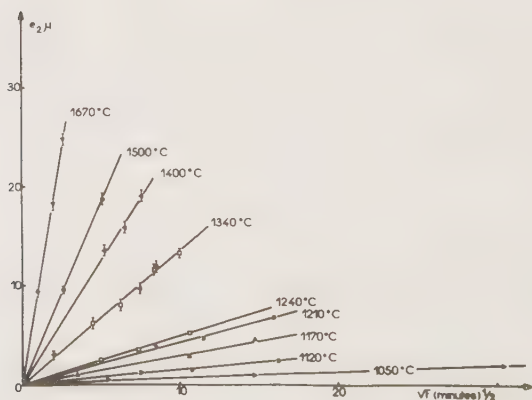


Fig. III,11 - Variations de l'épaisseur e_2 de la couche de W_5Si_3 en fonction de la racine carrée du temps en régime diffusif

L'épaisseur absolue e_2 de la couche de W_5Si_3 croît au cours du temps, comme le montre la figure (III,11), suivant une loi parabolique, caractéristique du régime diffusionnel, de constante de vitesse propor-

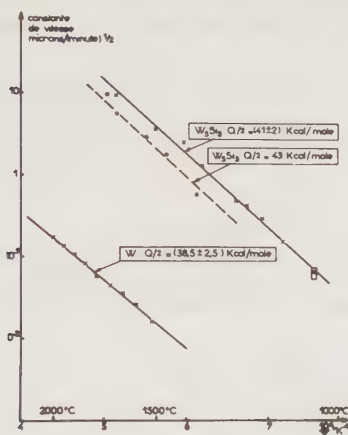


Fig. III,13 - Evolution des constantes de vitesse paraboliques pour la croissance des couches de W_5Si_3 et de W en fonction de l'inverse de la température (● - résultats de R.W. BARTLETT et coll. (35))

ficielle de Mo_5Si_3 sur des barreaux de disiliciure $MoSi_2$ au-dessus de $1600^\circ C$. Nous avons mis à profit cette évaporation du silicium pour obtenir, en chauffant sous vide à haute température des revêtements de W_5Si_3 , la formation d'une couche superficielle de tungstène dont la croissance est régie par la vitesse de diffusion du silicium, si la résistance de traversée des interfaces est négligeable.

Nous avons réalisé sur un ruban de tungstène (ruban n° 20) une succession de cycles de transformations formés de deux périodes :

- une siliciuration partielle dans les conditions indiquées à l'alinéa (III-2121) pendant laquelle se forme uniquement une couche de W_5Si_3 au détriment de l'âme de tungstène saturée en silicium,
- une "désiliciuration" par évaporation du silicium à des températures allant de 1500 à $2000^\circ C$ pendant laquelle apparaît une couche superficielle de tungstène.

Puisque le ruban est formé des deux phases W et W_5Si_3 uniquement, la seule mesure des variations de la résistance électrique permet de déterminer les épaisseurs des couches, comme nous l'avons vu au pa-

rationnelle à la racine carrée du coefficient d'interdiffusion dans W_5Si_3 , ainsi que nous l'établirons au paragraphe (III-224). Les variations de cette constante avec la température de diffusion de 1000 à $1700^\circ C$ conduisent à une énergie d'activation Q du coefficient d'interdiffusion de

$$(82 \pm 4) \text{ Kcal/mole}$$

(figure (III,13)); ce résultat est comparable à celui obtenu par R.W. BARTLETT et coll. (35)

III-2232 - Croissance de la couche superficielle de tungstène formée par l'évaporation du silicium.

En effectuant des chauffages sous vide qui provoquent l'évaporation du silicium, F.A. JOSIEN (39) a montré qu'il est possible de dissocier les siliciures de tungstène et de revenir au tungstène pur et G.B. CHERNIACK et A.G. ELLIOT (40) ont constaté l'apparition d'une couche super-

ragraphe (III-222), graphiquement ou algébriquement :

- les points S, représentant les structures du ruban dans le diagramme Z(P), parcourent le côté $1+2^-$, de 1^+ vers 2^- pendant les siliciurations et en sens inverse pendant les "désiliciurations", et nous avons indiqué sur la figure (III,10) les points obtenus pendant le chauffage sous vide à 2000°C,

- l'épaisseur relative E_1 est déduite de la conductance relative Z par la relation :

$$E_1 = 1,19Z - 0,19$$

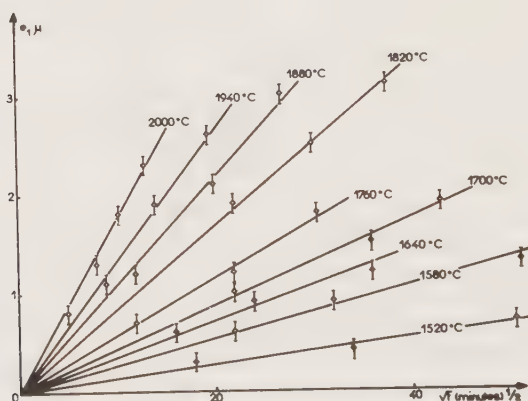


Fig. III,12 - Variations de l'épaisseur e_1 de la couche superficielle de tungstène en fonction de la racine carrée du temps en régime diffusionnel

L'épaisseur e_1 de la couche superficielle de tungstène croît au cours du temps suivant une loi parabolique (figure (III,12)), caractéristique du régime diffusionnel, de constante de vitesse proportionnelle à la racine carrée du coefficient d'interdiffusion dans le tungstène (cf. paragraphe (III-224)) ; les variations de cette constante avec la température de diffusion de 1500 à 2000°C conduisent à une énergie d'activation

Q du coefficient d'interdiffusion de (77 ± 5) Kcal/mole (figure (III,13))

III-2233 - Cas de la couche de WSi_2

Comme nous l'avons vu dans la section (II-324), notre méthode de mesure des épaisseurs cesse d'être utilisable si une couche de silicium recouvre le ruban, car nos informations expérimentales sont insuffisantes pour étudier des systèmes à quatre phases. Nous n'avons donc pas pu faire croître la couche de WSi_2 à partir du couple de diffusion $\text{Si}/\text{W}_5\text{Si}_3$, ni à partir du couple Si/W comme l'ont fait les auteurs cités au paragraphe (III-221) lorsque la couche de W_5Si_3 est négligeable.

Il nous a été impossible également d'augmenter suffisamment la vitesse d'apport du silicium pour maintenir une des faces de la couche de WSi_2 à sa concentration-limite supérieure en silicium sans provoquer rapidement la formation d'un dépôt de silicium en surface.

III-224 - Lois théoriques de croissance des couches

III-2241 - Hypothèses de calcul

Pendant la siliciuration l'épaisseur totale du ruban augmente jusqu'à être multipliée par 2,7 environ pour une conversion complète en WSi_2 , comme l'indiquent les formules établies au paragraphe (II-325) et les ordres de grandeur donnés par des mesures au palmer : cette dilatation est due au fait que les volumes molaires partiels du silicium $v_i(\text{Si})$ et du tungstène $v_i(\text{W})$ ne sont pas les mêmes dans les diverses phases i et, pour décrire la diffusion, il est nécessaire, comme l'a montré A. VIGNES (41), de considérer des référentiels liés à chacune des couches.

Nous supposons les volumes molaires partiels constants dans chaque phase ; comme il n'y a pas de mouvement d'ensemble de chaque couche i par rapport à son référentiel, les flux molaires de transport du silicium $\phi_i(\text{Si})$ et du tungstène $\phi_i(\text{W})$ repérés par rapport à ce référentiel sont liés par la relation :

$$\phi_i(\text{Si}) \cdot v_i(\text{Si}) + \phi_i(\text{W}) \cdot v_i(\text{W}) = 0$$

Puisque, d'après les travaux de P.R. GAGE et R.W. BARTLETT (37) et ceux de L.F. VERKHOROBIN et coll. (25), il y a uniquement diffusion du silicium, on peut négliger $\phi_i(\text{W})$ devant $\phi_i(\text{Si})$ ainsi donc que $v_i(\text{Si})$ devant $v_i(\text{W})$ et considérer la concentration molaire du tungstène $c_i(\text{W})$ comme sensiblement constante dans chaque couche.

Le volume molaire $v_i(\text{W})$ est lié à la densité d_i et au "rapport atomique" P_i de la phase par la relation

$$v_i(\text{W}) = \frac{1}{d_i} (M_w + P_i M_{\text{Si}})$$

dans laquelle M_W et M_{Si} sont les masses atomiques du tungstène et du silicium. Compte tenu des valeurs de P_i et de d_i et en prenant $M_W = 184$ g et $M_{Si} = 28$ g, nous aboutissons aux valeurs suivantes :

Phase i	1	2	3
$v_i(W) \text{ cm}^3/\text{atg.}$	9,5	15,8	25,8

Etant donné la précision de nos mesures, nous ferons l'hypothèse que les profils de la concentration molaire du silicium $c_i(Si)$ sont sensiblement linéaires et nous supposons le coefficient d'interdiffusion D_i constant dans chaque phase. Nous admettrons également que l'équilibre thermodynamique est toujours réalisé aux interfaces.

III-2242 - Lois théoriques

Les calculs s'effectuent en écrivant qu'il n'y a pas d'accumulation du silicium aux interfaces et sont rassemblés dans l'annexe (II).

Dans le cas du régime réactionnel, on montre que l'épaisseur e_2 de la couche de W_5Si_3 , qui se forme au voisinage de l'équilibre thermodynamique au détriment de l'âme de tungstène saturé en silicium, suit la relation :

$$e_2 = \frac{\psi(Si)}{k_\ell} \cdot t \quad \text{avec} \quad k_\ell = \frac{P_2^- - P_1^+}{v_2(W)} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ atg./cm}^3.$$

Dans les mêmes conditions, l'épaisseur e_3 de la couche de WSi_2 , qui se forme au détriment de l'âme de W_5Si_3 saturé en silicium, obéit à la relation :

$$e_3 = \frac{\psi(Si)}{k_\ell} \cdot t \quad \text{avec} \quad k_\ell = \frac{P_3 - P_2^+}{v_3(W)} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ atg./cm}^3.$$

Nos résultats expérimentaux sont en parfait accord avec ces lois théoriques.

Dans le cas de la croissance de la couche de W_5Si_3 en régime diffusionnel à partir du couple de diffusion WSi_2/W , si on néglige la diffusion du silicium dans l'âme de tungstène, on établit la relation suivante :

$$e_2 = k_p \cdot \sqrt{D_2} \cdot \sqrt{t} \quad \text{avec} \quad k_p^2 = 2 \left[\frac{P_2^+}{P_2^-} - 1 - \frac{P_2^+ - P_2^-}{P_3 - P_2^+} \right] = (1,57)^2$$

Nous avons bien obtenu expérimentalement des lois paraboliques et nous avons déterminé une énergie d'activation de D_2 $Q = (82 \pm 4)$ Kcal/mole ;

compte tenu de la valeur de k_p , les valeurs moyennes du coefficient d'interdiffusion D_2 , exprimées en cm^2 par seconde, suivent donc la relation :

$$D_2 = 21 \cdot \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right)$$

Dans le cas de la croissance de la couche superficielle de tungstène en régime diffusionnel par évaporation du silicium, on aboutit à l'expression suivante :

$$e_1 = k_p \cdot \sqrt{D_1} \cdot \sqrt{t} \quad \text{avec} \quad k_p^2 = 2 \left(\frac{P_1^+}{P_2 - P_1^+} \right) = (0,23)^2$$

Les épaisseurs e_1 obtenues expérimentalement suivent bien une loi parabolique et nous avons déterminé une énergie d'activation de D_1 $Q = (77 \pm 5)$ Kcal/mole ; compte tenu de la valeur de k_p , les valeurs moyennes du coefficient d'interdiffusion D_1 , exprimées en cm^2 par seconde, suivent donc la relation :

$$D_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{77\,000}{RT}\right)$$

Le rapport des coefficients d'interdiffusion est égal à :

$\frac{D_2}{D_1} = 1,6 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right)$ et est donc supérieur à 10^3 au-dessus de 1000°C , ce qui justifie a posteriori l'hypothèse simplificatrice que nous avons faite en négligeant la diffusion du silicium dans l'âme de tungstène pendant la croissance de W_5Si_3 à partir du couple de diffusion WSi_2/W .

III-3 - ETUDE DE LA SURFACE DU RUBAN

Quand une nouvelle couche apparaît à la surface du ruban, une variation du rendement b de décomposition de SiH_4 par choc se produit, mais, étant donné la précision de nos mesures, elle ne devient significative qu'au-dessus de 1000°C : il est alors possible de relier la nouvelle valeur de b à la nature de la phase superficielle grâce aux courbes obtenues aux paragraphes (III-14) et (III-15). Nous avons observé également des changements de l'aspect du ruban : W_5Si_3 a un reflet doré, WSi_2 a un éclat métallique et une couleur grise, tandis que les dépôts de silicium sont ternes et que la surface semble de plus en plus rugueuse quand leur épaisseur croît. La formation d'une nouvelle phase superficielle s'accompagne enfin de variations de la radiance énergétique totale, donc du pouvoir émissif total ϵ_t , allant de 50% à 100% environ suivant les phases et de modifications du pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ , qui permettent aussi de suivre l'évolution de la surface.

III-31 - Pouvoir émissif monochromatique ϵ_λ

Nous déduisons la valeur de ϵ_λ ($\lambda = 0,66 \mu$) à la température ambiante de la mesure des températures T_R et T_F lues en pointant le pyromètre successivement sur le ruban et sur le velours qui recouvre intérieurement la boîte métallique placée autour du réacteur pour cette

étude, comme nous l'avons indiqué au paragraphe (II-41), et aboutissons au tableau de résultats suivant :

Phase superficielle	$T_F^{\circ}\text{C}$	$T_R^{\circ}\text{C}$	ϵ_{λ}
W (Si en solution)	1160 ± 10	1110 ± 10	$0,44 \pm 0,04$
W_5Si_3	"	"	"
WSi_2	"	1090 ± 10	$0,55 \pm 0,04$
Si	"	1070 ± 10	$0,66 \pm 0,05$

Il n'y a pas de données concernant les siliciures de tungstène dans la littérature, mais la valeur de ϵ_{λ} que nous avons trouvée pour la solution solide du silicium dans le tungstène coïncide très sensiblement avec celle qui est indiquée par FORSYTHE et WORTHING (34) pour le tungstène pur ($\epsilon_{\lambda} = 0,47$ à 27°C) ; le résultat que nous avons obtenu pour le silicium est en bon accord avec celui de F.G. ALLEN (42) ($\epsilon_{\lambda} = 0,64$ à 700°C).

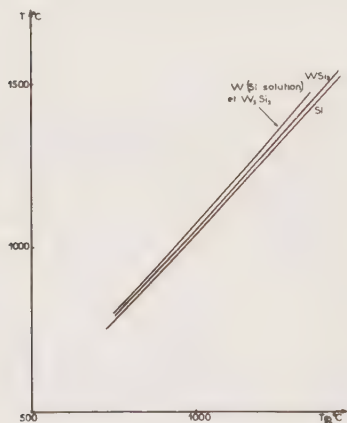


Fig. III,14 - Courbes de correspondance entre les températures vraies T du ruban et les températures de brillance T_B pour la solution solide du silicium dans le tungstène, les siliciures W_5Si_3 et WSi_2 et le silicium

Ces valeurs de ϵ_{λ} permettent d'établir les courbes de correspondance entre les températures vraies T du ruban et les températures de brillance T_B lues au pyromètre, tracées sur la figure (III,14), comme nous l'avons vu au paragraphe (II-41).

III-32 - Pouvoir émissif total ϵ_t

Les courbes de variation du pouvoir émissif total ϵ_t de la solution solide du silicium dans le tungstène, des siliciures W_5Si_3 et WSi_2 et du silicium en fonction de la température ont été déduites des mesures de la radiance énergétique totale du ruban par la formule indiquée au paragraphe (II-42) et tracées sur la figure (III,15) ; elles sont sensiblement linéaires de 800 à 1200°C .

Les résultats relatifs à la solution solide du silicium dans le tungstène concordent très sensiblement

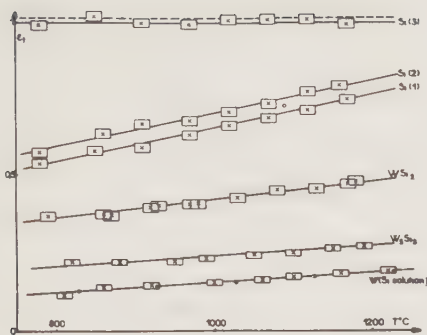


Fig. III,15 - Variations du pouvoir émissif total ϵ_t de la solution solide du silicium dans le tungstène, des siliciures W_5Si_3 et WSi_2 et du silicium en fonction de la température (● résultats de FORSYTHE et WORTHING (34) ; ○ - résultats de W.W. COBLENTZ (43))

avec les valeurs données par FORSYTHE et WORTHING (34) pour le tungstène pur ; nous n'avons trouvé dans la littérature aucun résultat concernant les siliciures de tungstène.

Les résultats concernant le silicium donnent plusieurs courbes, Si(1), Si(2) et Si(3). La courbe Si(1) correspond à un dépôt de silicium très mince (inférieur à $1\ \mu$) et est en bon accord avec la valeur donnée par W.W. COBLENTZ (43) pour le silicium poli à $1090^\circ C$ ($\epsilon_t = 0,72$). Les autres courbes sont obtenues pour des couches de silicium plus épaisses ($2\ \mu$ environ pour Si(2) et $15\ \mu$ environ pour Si(3)) et ϵ_t semble donc croître progressivement avec l'épaisseur du dépôt de silicium jusqu'à des valeurs voisines de 1. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la rugosité superficielle que nous avons observée ; D. PAULMIER (44) a montré, en effet, que le pouvoir émissif total ϵ_t^r d'une surface rugueuse est supérieur au pou-

voir émissif total ϵ_t^p de la surface polie et varie avec la rugosité r selon la relation :

$$\epsilon_t^r = \frac{\epsilon_t^p}{\epsilon_t^p + \frac{1}{r} (1 - \epsilon_t^p)}$$

si nous supposons que la courbe Si(1) est obtenue pour le silicium poli, la position de la courbe Si(2) correspond à une rugosité $r = 1,3$ environ et pour la courbe Si(3) la rugosité serait supérieure à 20.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIEME PARTIE

- (1) B.A. JOYCE et R.R. BRADLEY. J. Electrochem.Soc. 110,1235-40 (1963)
- (2) B.A. JOYCE et R.R. BRADLEY. Phil. Mag. 14 (128), 289-99 (1966)
- (3) G.R. BOOKER et B.A. JOYCE. Phil. Mag. 14 (128), 301-15 (1966)
- (4) T.R. HOGNESS, T.L. WILSON et W.C. JOHNSON. J.A.C.S. 58,108-12 (1936)
- (5) G. FRITZ. Z. Naturforsch. 7b, 207 (1952)
- (6) J.H. PURNELL et R. WALSH. Proc. Royal. Soc. A293, 543-61 (1966)
- (7) G.P. van der KELEN, O. VOLDERS, H. van ONCKELEN et Z. EECKAUT.
Z. Anorg. Chem. 338, 106-112 (1965)
- (8) H. NEUERT et H. CLASEN. Z. Naturforsch 7a, 410-6 (1952)
- (9) J.D. PUPEZIN et K.F. ZMBOV. Bull. Inst. of Nucl. Sci."Boris Kidrich"
8(154), 89-93(1958)
- (10) E.O. BRIMM et H.M. HUMPHREYS. J. Chem. Phys. 61, 829 (1957)
- (11) F.G.A. STONE. "Hydrogen Compounds of the group IV elements" Pren-
tice-Hall, London (1962)
- (12) F. FEHER, G. JANSEN et H. ROHMER. Z. anorg. Chem. 329, 31 (1964)
- (13) S.R. GUNN et L.G. GREEN. J. Phys. Chem. 65, 779-83 (1961)
- (14) A.P. ALTSHULLER. J. Chem. Phys. 23, 761 (1955)
- (15) C. CERNY et E. ERDOS. Collection Czeshoslov. Chem. Comm. 19,
646-52 (1954)
- (16) LANDOLT-BÖRNSTEIN. Kalorische Zustandgrößen (4). Springer Verlag
(1961)
- (17) H.L. SCHICK. Thermodynamics of certain refractory compounds. Aca-
demic Press (1966)
- (18) R.F. SCHLIER et E. FARNSWORTH. "Semiconductor Surface Physics".
University of Pennsylvania Press (1957)
- (19) J.T. LAW. J. Chem. Phys. 30, 1568-76 (1959)
- (20) L. BREWER, A.W. SEARCY, D.H. TEMPLETON et C.M. DAUBEN. J. Am.
Ceram. Soc. 33, 291-4 (1950)

- (21) E. GALLISTL. Thèse Tech. Hochsch. Graz (1952)
- (22) R. KIEFFER, F. BENESOVSKY et E. GALLISTL. Z. Met. 43, 284-91 (1952)
- (23) R. BLANCHARD et J. CUEILLERON. C.R. 244, 1782-5 (1957)
- (24) N.N. MATYUSHENKO, L.N. YEFIMENKO et D.P. SOLOPIKHIN. Fiz. Met. i Metalloved 8(6), 878-80 (1959) ou The Physics of metals and metallography. 8(6), 67-9 (1959)
- (25) L.F. VERKHOROBIN, V. Ye. IVANOV, N.N. MATYUSHENKO, Ye.P. NECHIPORENKO N.S. PAGACHEV et A.I. SOMOV. Fiz. Met. i Metalloved. 13(1), 77-81 (1962) ou The physics of metals and metallography 13(1), 67-71 (1962)
- (26) W. OBROWSKI. J. Inst. Met. 89, 79-80 (1960)
- (27) W. ZACHARIASEN. Z. Phys. Chem. 128, 39-48 (1927)
- (28) B. ARONSSON. Acta Chem. Scand. 9, 1107-10 (1955)
- (29) C.H. DAUBEN, D.M. TEMPLETON et C.E. MYERS. J. Phys. Chem. 60, 443 (1956)
- (30) E. PARTHE, H. SCHACHNER et H. NOWOTNY. Mh. Chem. 86, 182-5 (1955)
- (31) D.A. ROBINS. Phil. Mag. (8) 3, 313-27 (1958)
- (32) K. TAMURA et Y. MURAMATSU. Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo) 6(1), 20-5 (1964)
- (33) V.S. NESHPOR et G.V. SAMSONOV. Fiz. Tverdogo Tela 2(9), 2202-9 (1960) ou Soviet Physics-Solid State 2(9), 1966-72 (1960)
- (34) FORSYTHE et WORTHING. Astroph. J. 61, 152 (1925)
- (35) R.W. BARTLETT, P.R. GAGE et P.A. LARSEN. Trans. A.I.M.E., 230, 1528-34 (1964)
- (36) V. Ye. IVANOV, Ye.P. NECHIPORENKO, V.M. KRIVORUCHKO et A.S. MITROFANOV. Fiz. Met. i. Metalloved. 17(6), 862-5 (1964) ou The Physics of metals and metallography 17(6), 62-5 (1964)
- (37) P.R. GAGE et R.W. BARTLETT. Trans. A.I.M.E., 233, 832-4 (1965)
- (38) R. DUVAL. Thèse de Doctorat de spécialité - Nancy (1966)
- (39) F.A. JOSIEN. Revue de Chimie minérale, 1, 91-8 (1964)
- (40) G.B. CHERNIACK et A.G. ELLIOT. J. Am. Ceram. Soc. 47(3) 136-41 (1964)
- (41) A. VIGNES. Cours de Cinétique Physique (3^e partie) E.N.S.M.IM. Nancy
- (42) F.G. ALLEN. J. Appl. Phys. 28, 1510-11 (1957)
- (43) W.W. COBLENTZ. Bull.U.S. Nat. Bur. Stand. 7, 197 (1911)
- (44) D. PAULMIER. Thèse d'Etat-Nancy (1965)

QUATRIEME PARTIE

OXYDATION DES RUBANS DE TUNGSTENE SILICIURES OU RECOUVERTS DE SILICIUM

IV-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

IV-2 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

- IV-21 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de silicium ou de WSi_2
- IV-22 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3

IV-3 - EXPOSE D'UN MODELE CINETIQUE REPRESENTANT LA REACTION DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

- IV-31 - Etude qualitative du modèle
- IV-32 - Détermination des domaines de stabilité du régime de passivation stationnaire et du régime de combustion stationnaire
- IV-33 - Etude quantitative du modèle

IV-4 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

- IV-41 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de WSi_2
- IV-42 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3 .

THE PROBLEM

Let $f(x)$ be a function defined on the interval $[a, b]$ and let Δx be a positive number. Consider the partition of the interval $[a, b]$ into n subintervals of equal length Δx .

Let $x_0, x_1, \dots, x_n$ be the points of the partition, where $x_0 = a$ and $x_n = b$. The width of each subinterval is $\Delta x = \frac{b-a}{n}$. The function $f(x)$ is evaluated at the points $x_0, x_1, \dots, x_n$.

The Riemann sum of the function $f(x)$ over the interval $[a, b]$ with respect to the partition $\{x_0, x_1, \dots, x_n\}$ is given by the formula:

$$R_n = \sum_{k=1}^n f(x_k) \Delta x$$

where x_k is any point in the subinterval $[x_{k-1}, x_k]$. The Riemann sum approximates the definite integral of the function $f(x)$ over the interval $[a, b]$.

As $n \rightarrow \infty$, the width of the subintervals $\Delta x \rightarrow 0$, and the Riemann sum converges to the definite integral of the function $f(x)$ over the interval $[a, b]$.

Résumé

En chauffant des rubans siliciurés ou recouverts de silicium en présence d'oxygène, on étudie la transition brutale du régime stationnaire de passivation du métal, protégé par une couche de silice à basse température, au régime stationnaire de combustion rapide du silicium en l'oxyde volatil SiO à haute température accompagnée, dans le cas de W_5Si_3 , de celle du tungstène en oxydes WO_2 et WO_3 ; on trace les courbes limitant les domaines de stabilité de ces deux régimes en fonction de la pression et de la température. En régime de combustion, des couches superficielles de W_5Si_3 , croissant linéairement, ou de tungstène contenant du silicium en solution, croissant jusqu'à une valeur stationnaire, apparaissent respectivement sur les rubans recouverts initialement de WSi_2 ou de W_5Si_3 ; sur le silicium et sur W_5Si_3 la réaction de consommation d'oxygène est du premier ordre et les énergies d'activation sont respectivement $Q = (13 \pm 1)$ Kcal/mole et $Q = (19 \pm 1)$ Kcal/mole; sur le tungstène contenant du silicium en solution on obtient la même énergie d'activation que sur le tungstène pur, $Q = (28 \pm 1)$ Kcal/mole, mais l'ordre cinétique est plus grand ($n = (0,9 \pm 0,1)$ au lieu de 0,7). On montre que l'étude thermodynamique de la stabilité de la couche de silice permet de retrouver les domaines de stabilité des deux régimes et, en analysant la compétition entre quelques processus élémentaires de formation et de disparition de la couche de SiO_2 , on expose un modèle cinétique qui rend compte de la forme des courbes de consommation d'oxygène en fonction de la température.

IV-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

La résistance des siliciures de tungstène à l'oxydation a été beaucoup moins étudiée que celle des siliciures de molybdène et les résultats, qui concernent uniquement l'oxydation à l'air à la pression atmosphérique, sont contradictoires: selon A.W. SEARCY (1) WSi_2 résiste moins bien que MoSi_2 , tandis que V.E. IVANOV et coll. (2) arrivent à la conclusion inverse. Aux températures élevées WSi_2 se recouvre d'une couche protectrice de silice SiO_2 , qui croît selon une loi logarithmique d'après L.N. YEFIMENKO et coll. (3) de 1300 à 1500°C et selon une loi parabolique d'après V.E. IVANOV et coll. (2) de 1500 à 1800°C, tandis qu'une couche de W_5Si_3 apparaît entre la silice et WSi_2 ; la formation simultanée d'oxydes de tungstène et de silicium est observée en dessous de 1100°C par Ye.P. NECHIPORENKO et coll. (4) et en dessous de 1300°C par L.N. YEFIMENKO et coll. (3): la protection cesse et un phénomène de "peste", que J.H. WESTBROOK et D.L. WOOD (5) attribuent à la diffusion intergranulaire préférentielle de l'oxygène combinée à un durcissement et à une fragilisation du composé, se développe. Selon L.N. YEFIMENKO et coll. (6) W_5Si_3 subit également ce phénomène de "peste" de 500 à 1000°C et il se désagrège même à 1500°C d'après R. KIEFFER et coll. (7).

L'oxydation du silicium à des pressions élevées (20 à 760 torrs) d'oxygène sec ou humide a fait l'objet de très nombreuses études de 800 à 1300°C qui ont mis en évidence la formation très lente d'une

couche protectrice de silice SiO_2 croissant selon une loi parabolique ou logarithmique (8 à 17). J.T. LAW (18) observe également ce processus de 700 à 1000°C à des pressions d'oxygène plus faibles (10^{-3} à 5.10^{-2} torr) ; mais, conformément aux prévisions théoriques de C. WAGNER (19), les études faites par E.A. GULBRANSEN et coll. (20) de 1100 à 1300°C et de 10^{-2} à 10^{-1} torr et par E.J. NOWAK et coll. (21) à 850°C et sous 10^{-6} torr environ montrent qu'à basse pression et à haute température la couche de silice ne se forme pas et que l'oxygène réagit rapidement en donnant l'oxyde volatil SiO .

Aucune étude cinétique de la réaction hétérogène de l'oxygène sur les siliciures de tungstène ne semble avoir été faite ; dans le cas du silicium E. NOWAK et coll. (21) obtiennent à 850°C environ une valeur du rendement de disparition de l'oxygène par choc voisine de 4.10^{-2} , qu'ils interprètent comme la probabilité d'adsorption de l'oxygène sur le silicium.

IV-2 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

IV-21 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de silicium ou de WSi_2

IV-211 - Rendement global B de consommation d'oxygène dans le réacteur

Les courbes de variation du rendement global B en fonction de la température, déterminées par la méthode indiquée au paragraphe (II-21), ont été tracées sur les figures (IV, 1 et 2), pour des pressions stationnaires initiales d'oxygène p_a allant de 9.10^{-6} à 5.10^{-4} torr et un nombre de chocs v_m voisin de 60, en faisant croître progressivement la température de 700 à 1200°C ; elles présentent trois parties :

- une zone de basse température où B est sensiblement nul,
- une zone de transition de 30 à 40°C où B croît très rapidement,
- une zone de haute température où B prend des valeurs supérieures à 80% pendant que se forme sur la paroi du réacteur un dépôt brun-orangé dû, comme nous le verrons, à la condensation de l'oxyde volatil SiO .

Si on opère en abaissant progressivement la température, les courbes de variation de B ont la même allure, mais on observe un décalage de la zone de transition vers les basses températures ; ce phénomène d'hystérèse, qui dépasse 100°C pour des nombres de chocs v_m élevés, peut être reproduit si on réalise un nouveau cycle de température.

Les températures de brillance inférieures à 850°C ont été déterminées par des mesures de la radiance énergétique totale R_a , dont l'évolution aux basses températures a été calculée en extrapolant les courbes de variation du pouvoir émissif total ϵ_t tracées sur la figure (III,15) ; les températures supérieures ne dépassent pas 1200°C pour que l'évaporation du silicium reste négligeable.

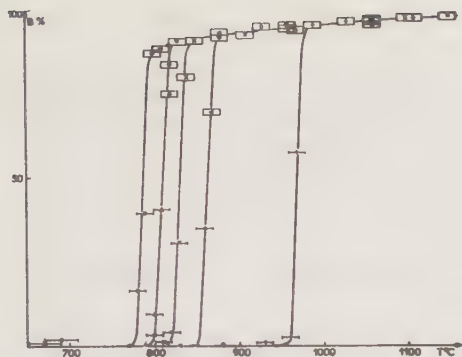


Fig. IV,1 - Evolution du rendement global B de consommation d'oxygène dans le réacteur en fonction de la température dans le cas d'un ruban recouvert d'une couche de silicium pour $v_m = 60$ chocs environ et pour diverses pressions stationnaires initiales p_a d'oxygène ($\bullet$ - $8,7 \cdot 10^{-6}$ torr ; $\circ$ et Δ - $1,3 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\times$ - $1,8 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\blacklozenge$ - $5,3 \cdot 10^{-5}$ torr) pendant les montées en température

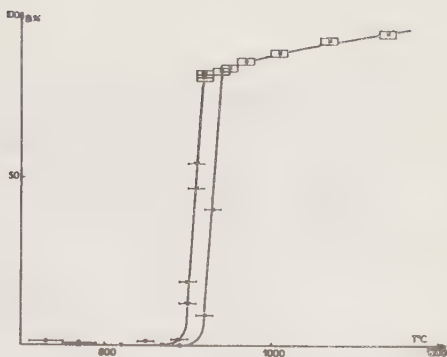


Fig. IV,2 - Evolution du rendement global B de consommation d'oxygène dans le réacteur en fonction de la température dans le cas d'un ruban recouvert d'une couche de WSi_2 pour $v_m = 60$ chocs environ et pour diverses pressions stationnaires initiales p_a d'oxygène ($\times$ - $2,4 \cdot 10^{-5}$ torr ; ∇ - $3 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\bullet$ - $3,8 \cdot 10^{-5}$ torr) pendant les montées en température

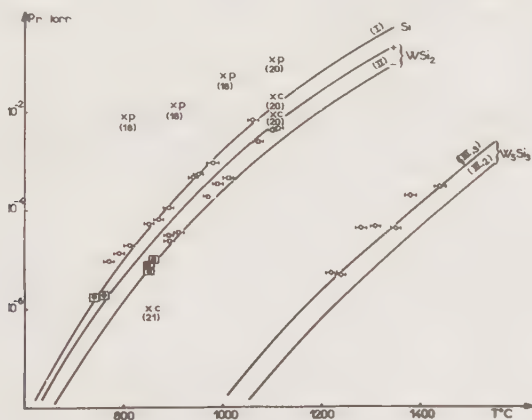


Fig. IV,3 - Evolution de la pression stationnaire d'oxygène p_r dans le réacteur (mesurée en torr) en fonction de la température du début de transition pour l'oxydation du silicium et des siliciures WSi_2 et W_5Si_3 (montée en température : $\circ$, $\square$, $\blacklozenge$; baisse de la température : $\bullet$, $\blacksquare$). Courbes théoriques limitant les domaines de passivation stationnaire et de combustion stationnaire et résultats obtenus par J.T. LAW (18), E.A. GULBRANSEN et coll. (20) et E.J. NOWAK et coll. (21) montrant l'existence du régime de passivation stationnaire ($\times p$) ou du régime de combustion stationnaire ($\times c$) pendant l'oxydation du silicium

On observe que le début de transition de B se déplace vers des températures plus élevées lorsque la pression stationnaire d'oxygène p_r croît, comme le montre la figure (IV,3) sur laquelle nous avons porté les résultats obtenus en montant et en abaissant progressivement la température pour des pressions p_r allant de 10^{-6} à quelques 10^{-3} torr. La valeur des pressions p_a et p_r est déterminée par la méthode indiquée au paragraphe (II-23)

IV-212 - Rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban

Le rendement de disparition par choc b est déduit des valeurs de B, comme nous l'avons vu au chapitre (II-2). Dans la zone de transition la croissance de b est tellement rapide qu'elle correspondrait à une énergie d'activation apparente d'au moins 500 Kcal/mole. Dans la zone de haute température l'évolution de b, indiquée sur la figure (IV,4), conduit aux résultats suivants :

- pour la réaction de l'oxygène sur un ruban recouvert de silicium l'énergie d'activation est :

$$Q = (13 \pm 1) \text{ Kcal/mole}$$

et les valeurs moyennes de b suivent la relation :

$$b = 60 \cdot \exp\left(-\frac{13\,000}{RT}\right) \text{ de } 800 \text{ à } 1200^\circ\text{C}$$

- pour la réaction de l'oxygène sur un ruban recouvert initialement de WSi_2 , on obtient :

$$Q = (19 \pm 1) \text{ Kcal/mole}$$

et les valeurs moyennes de b obéissent à la relation :

$$b = 2,2 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{19\,000}{RT}\right) \text{ de } 800 \text{ à } 1200^\circ\text{C}.$$

Dans la zone de haute température la réaction est du premier ordre ; l'évolution du rendement de disparition par choc b à $1060\text{--}1070^\circ\text{C}$ en fonction de la pression stationnaire d'oxygène p_r (figure (IV,5)) indique en effet (cf. paragraphe (II-23)) que l'ordre cinétique est : $n = 1 \pm 0,05$. Les courbes montrent également qu'au-dessus d'une certaine pression p_r (environ $6 \cdot 10^{-3}$ torr pour le silicium et $2,5 \cdot 10^{-3}$ torr pour WSi_2) le rendement b devient brusquement très faible : ceci traduit la fin de la zone de haute température et permet de retrouver par une méthode différente la position de la zone de transition donnée par la figure (IV,3) ; la température choisie pour cette étude permet de faire varier p_r dans un large domaine avant que ce phénomène se produise.

Les valeurs du rendement b, de l'énergie d'activation Q et de l'ordre cinétique n obtenues dans le cas d'un ruban recouvert initialement de WSi_2 correspondent en fait à la réaction de l'oxygène sur W_5Si_3 ; les variations du pouvoir émissif total ϵ_t nous indiquent en effet l'apparition d'une couche de W_5Si_3 en surface, qui s'explique par la

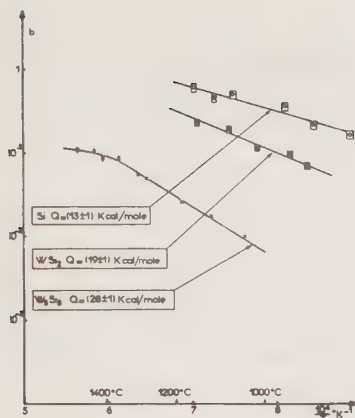


Fig. IV,4 - Variations du rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban recouvert de silicium, de WSi_2 ou de W_5Si_3 en fonction de l'inverse de la température dans la zone de haute température

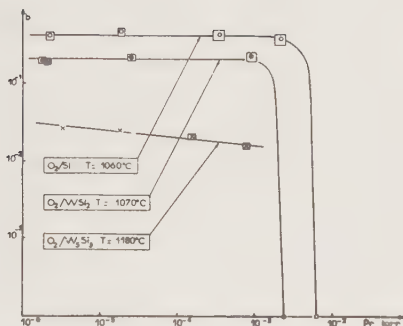


Fig. IV,5 - Variations du rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban recouvert de silicium, de WSi_2 ou de W_5Si_3 en fonction de la pression stationnaire d'oxygène p_r dans le réacteur (mesurée en torr)

baisse de la concentration superficielle du silicium pendant la formation de l'oxyde volatil SiO . En oxydant à basse pression et à haute température des revêtements de $MoSi_2$, R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) ont observé également le développement d'une couche superficielle de Mo_5Si_3 pour la même raison.

IV-22 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de

W_5Si_3

IV-221 - Rendement global B de consommation d'oxygène dans le réacteur

Lorsqu'on chauffe pour la première fois un ruban recouvert d'une couche de W_5Si_3 en présence d'oxygène à des températures progressivement croissantes, l'évolution du rendement global B en fonction de la température est analogue à celle que nous avons obtenue pour des rubans recouverts de silicium ou de WSi_2 , comme le montre le réseau de courbes tracées sur la figure (IV,6) pour des pressions stationnaires initiales d'oxygène p_a allant de 5.10^{-6} à 3.10^{-4} torr environ et des températures variant de 1000 à 1500°C.

Si on essaye de recommencer l'expérience en abaissant la température ou en l'élevant à nouveau, on n'observe plus de variations bru-

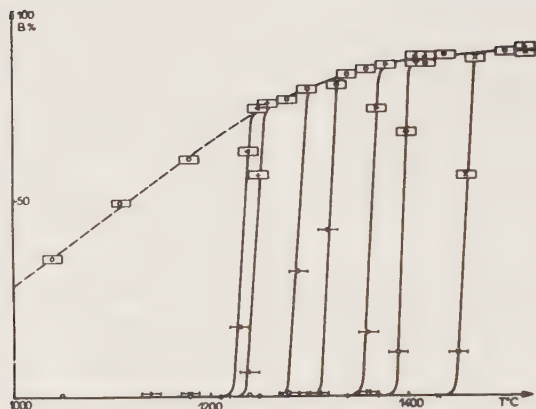


Fig. IV,6 - Evolution du rendement global B de consommation d'oxygène dans le réacteur en fonction de la température dans le cas d'un ruban recouvert d'une couche de W_5Si_3 pour $\gamma_m = 60$ chocs environ et pour diverses pressions stationnaires initiales p_a d'oxygène ($\square$ - $5,2 \cdot 10^{-6}$ torr ; $+$ - $4,6 \cdot 10^{-6}$ torr ; $\circ$ - $4,2 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\bullet$ - $4,6 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\blacktriangledown$ - $4,1 \cdot 10^{-5}$ torr ; $\diamond$ - $1,9 \cdot 10^{-4}$ torr ; $\times$ - $2,7 \cdot 10^{-4}$ torr) pendant la première montée en température (trait plein) et pendant les cycles thermiques ultérieurs (pointillés)

tales de B ; B évolue progressivement suivant la courbe tracée en pointillés sur la figure (IV,6), pendant que se forme sur la paroi du réacteur un dépôt brun-orangé puis bleu sombre dû, comme nous le verrons, à la condensation des oxydes volatils du silicium et du tungstène. Si on chauffe le ruban sous vide après ces opérations, on peut retrouver le phénomène de croissance brutale de B pendant la première montée en température en présence d'oxygène.

Il est possible d'élever la température jusqu'à 1500°C pour effectuer une mesure de B sans que l'évaporation du silicium ne cesse d'être négligeable ; la formation de l'oxyde volatil SiO entraîne en effet une baisse de la concentration superficielle en silicium et l'apparition d'une couche de tungstène, qui peut être portée à haute température, car l'évaporation du silicium devient alors très lente, comme nous l'avons vu à l'alinéa (III-2232).

Le début de la zone de transition, obtenue quand on chauffe le ruban pour la première fois en présence d'oxygène, se déplace vers des températures plus élevées quand la pression stationnaire d'oxygène p_r croît (figure IV,3)).

IV-222 - Rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban

Dans la zone de transition la croissance du rendement b est tellement rapide qu'elle correspondrait à une énergie d'activation apparente d'au moins 500 Kcal/mole. Dans la zone de haute température et, après le premier chauffage du ruban en présence d'oxygène, dans tout le domaine de température exploré, l'évolution de b tracée sur la figure (IV,4) indique que l'énergie d'activation de la réaction est :

$$Q = (28 \pm 1) \text{ Kcal/mole}$$

et que les valeurs moyennes de b suivent la relation :

$$b = 5,8.10^2 \cdot \exp\left(-\frac{28\,000}{RT}\right)$$

de 1000 à 1400°C environ pour des pressions p_r voisines de 10^{-5} torr; les variations de b deviennent progressivement plus lentes au-dessus de 1400°C.

Les variations du rendement de disparition par choc b en fonction de la pression stationnaire p_r à 1180°C, après le premier chauffage du ruban en présence d'oxygène, montrent que l'ordre cinétique est :

$$n = 0,9 \pm 0,1$$

(figure (IV,5) .

Ces valeurs du rendement b, de l'énergie d'activation Q et de l'ordre cinétique n correspondent en fait à la réaction de l'oxygène sur du tungstène contenant du silicium en solution ; les variations du pouvoir émissif total ε_t nous indiquent en effet l'apparition d'une couche de tungstène en surface, ainsi que nous l'avons signalé au paragraphe précédent.

IV-3 - EXPOSE D'UN MODELE CINETIQUE REPRESENTANT LA REACTION DE L'OXYGENE SUR LE RUBAN

Nos résultats expérimentaux indiquent que le mécanisme d'oxydation du ruban est complexe et il semble qu'il faille en chercher la cause essentielle dans l'existence de deux oxydes du silicium : SiO qui est volatil et ne peut donc jouer aucun rôle protecteur, SiO_2 qui n'est pas volatil et peut former un film couvrant. Les prévisions théoriques de C. WAGNER (19) et les travaux de E.A. GULBRANSEN et coll. (20) ont montré ainsi que, suivant les conditions expérimentales, le silicium peut être passivé par l'oxygène ou réagir rapidement ; le même processus a été invoqué, pour expliquer l'absence de protection des siliciures de

molybdène à haute température et à basse pression, par R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) dans une étude très détaillée dont nous nous sommes inspirés et par J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et R.R. DILS (23) ; E. FITZER (24), A. MERZ et K. MUELLER (25) et J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et R.R. DILS (23) ont même constaté que la réduction à haute température de SiO_2 en SiO gazeux à l'interface entre la couche de silice et les siliciures de molybdène peut faire éclater le film couvrant et empêcher la protection à haute pression. Notre modèle tient donc compte de la possibilité de formation de ces deux oxydes.

Il semble difficile, d'autre part, d'interpréter les variations brutales de B et de b par un mécanisme fondé sur l'hypothèse d'un régime stationnaire et il est plus logique d'admettre qu'elles traduisent la transition non-stationnaire entre deux régimes de fonctionnement stationnaire ; dans l'un, à haute température, l'oxygène se fixe sur le ruban et peut former avec le silicium et le tungstène des oxydes volatils ou se désorber : c'est le régime de combustion stationnaire ; dans l'autre, à basse température, la surface est entièrement contaminée par l'oxyde non volatil SiO_2 et l'oxygène ne s'y fixe plus : c'est le régime de passivation stationnaire.

IV-31 - Etude qualitative du modèle

Examinons plus en détail le comportement de la surface réactive à mesure que l'on élève lentement sa température, toutes choses égales par ailleurs.

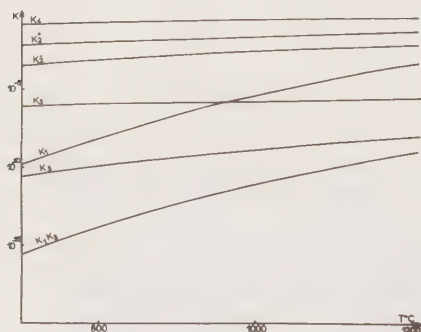
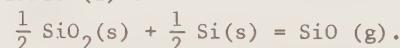
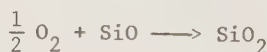
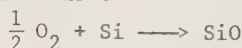


Fig. IV,7 - Variations des constantes thermodynamiques d'équilibre K_1 , K_2^+ , K_2^- , K_3 , K_4 , K_5 en fonction de la température

A basse température le ruban est recouvert d'une couche très mince d'oxyde contaminant SiO_2 dont la stabilité chimique est régie par l'équilibre (1) :



La constante d'équilibre K_1 , calculée à partir des données thermodynamiques tabulées par H.L. SCHICK (26), est représentée en fonction de la température sur la figure (IV,7). S'il se forme une "plaie" dans le film couvrant avec apparition de "sites" du ruban non protégés ou d'oxyde SiO adsorbé, il y a "cicatrisation" immédiate, car de l'oxygène vient s'adsorber et reconstituer la couche de silice par les deux réactions :



et la surface réactive se trouve donc ainsi maintenue en régime de passivation stationnaire.

Si on augmente progressivement la température, l'évolution de la constante K_1 montre que l'équilibre (1) se déplace vers la droite et le régime de passivation stationnaire cesse d'être stable lorsque la vitesse d'apparition des "plaies" par vaporisation de SiO devient supérieure à la vitesse de "cicatrisation" par réaction de l'oxygène. Le système évolue alors vers un autre régime de fonctionnement plus stable, le régime de combustion stationnaire, dans lequel la vitesse d'évaporation des oxydes de silicium et de tungstène formés est égale à la vitesse de disparition de l'oxygène sur le ruban.

On conçoit aisément que la température à laquelle le système "bascule" d'un régime de fonctionnement à l'autre est d'autant plus élevée que la pression d'oxygène est plus grande.

IV-32 - Détermination des domaines de stabilité du régime de passivation stationnaire et du régime de combustion stationnaire

IV-321 - Cas d'un ruban recouvert d'une couche de silicium

Avant même de faire des hypothèses détaillées sur les diverses étapes élémentaires de ce mécanisme complexe d'oxydation, on peut déterminer très simplement les conditions dans lesquelles le système "bascule" d'un régime à l'autre de la façon suivante.

Le seul oxyde volatil qui peut se former dans ce cas est SiO. En régime de combustion stationnaire le flux d'oxyde SiO volatilisé $\psi(\text{SiO})$ est égal au flux d'oxygène $\psi(\text{O})$ qui disparaît sur le ruban :

$$\psi(\text{SiO}) = \psi(\text{O})$$

Le flux $\psi(\text{SiO})$ est lié à la pression équivalente p_{SiO} , qui existerait si SiO était un gaz permanent c'est-à-dire si les molécules de SiO étaient réfléchies par la paroi du réacteur, et à la température T du ruban par la relation de Hertz-Knudsen :

$$\psi(\text{SiO}) = \frac{p_{\text{SiO}}}{\sqrt{2\pi M_{\text{SiO}} RT}}$$

si M_{SiO} est la masse molaire de l'oxyde SiO. D'autre part, le flux d'oxygène qui disparaît sur le ruban est :

$$\psi(\text{O}) = 2g_{\text{O}_2} b = \frac{2p_{\text{O}_2} b}{\sqrt{2\pi M_{\text{O}_2} RT_p}}$$

si g_{O_2} est la densité de chocs des molécules sur le ruban, b le rendement de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban, T_p la température de la paroi du réacteur et M_{O_2} la masse molaire de l'oxygène. Il en

résulte donc que :

$$p_{\text{SiO}} = \left(2 \sqrt{\frac{M_{\text{SiO}}}{M_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T_p}} \right) \cdot \sqrt{T} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot b$$

Le régime de combustion stationnaire est stable tant que la pression p_{SiO} reste inférieure à la pression critique p_{SiO}^* pour laquelle l'équilibre (1) entraîne la formation de SiO_2 ; il cesse de l'être lorsque : $p_{\text{SiO}} = p_{\text{SiO}}^* = K_1$.

La courbe théorique qui limite les domaines de stabilité des deux régimes stationnaires a donc pour équation :

$$p_{\text{O}_2}^* = 7,75 \cdot \frac{K_1}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

si on prend $T_p = 330^\circ\text{K}$, $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g}$ et $M_{\text{SiO}} = 44 \text{ g}$; nous l'avons tracée en trait plein sur la figure (IV,3) (courbe (I)), puisque nous connaissons la constante K_1 (figure (IV,7)) et que nous avons déterminé b pendant les mesures effectuées dans la zone de haute température (figure (IV,4)) : le domaine de stabilité du régime de passivation stationnaire est situé au-dessus d'elle, le domaine de stabilité du régime de combustion stationnaire en-dessous.

Nous observons que les points expérimentaux caractérisant la transition brutale entre les deux régimes stationnaires sont en excellent accord avec cette courbe théorique ; il est intéressant de remarquer que ceci est vrai aussi bien pour les points obtenus en montant la température que pour ceux obtenus en l'abaissant : le phénomène d'hystérèse que nous avons signalé provient en réalité du fait que les pressions stationnaires d'oxygène ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Cette courbe théorique permet de rendre compte également des résultats de la littérature et nous avons porté sur la figure (IV,3) les points représentant les conditions opératoires choisies par les différents auteurs : les études de l'oxydation du silicium à des pressions élevées (20 à 760 torrs) de 800 à 1300°C (8 à 17) qui ont mis en évidence la formation d'une couche de SiO_2 correspondent bien à des points situés dans le domaine de stabilité du régime de passivation stationnaire ; les expériences faites par J.T. LAW (18) de 700 à 1000°C à des pressions d'oxygène plus faibles (10^{-3} à $5 \cdot 10^{-2}$ torr) qui ont montré également la présence de SiO_2 correspondent de même à des points situés au-dessus de la courbe ; les travaux effectués par E.A. GULBRANSEN et coll. (20) de 1100 à 1300°C et de 10^{-2} à 10^{-1} torr, qui décèlent tantôt la passivation et tantôt la réaction rapide du silicium, font bien intervenir des points situés tantôt au-dessus de la courbe et tantôt en-dessous ; E.J. NOWAK et coll. (21) observent une combustion du silicium en SiO et le point correspondant se trouve effectivement en-dessous de la courbe.

La zone de transition étroite que nous avons observée entre les zones de basse température et de haute température est due au fait que la vitesse de formation ou de disparition du film de SiO_2 n'est pas infiniment rapide, comme nous le verrons au paragraphe (IV-33) consacré à l'étude quantitative du modèle.

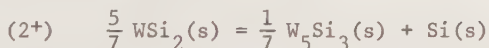
IV-322 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de WSi_2

IV-3221 - Données thermodynamiques concernant l'oxydation du silicium

Nous avons vu dans la section (IV-212) qu'une couche superficielle de W_5Si_3 apparaît dans ce cas ; il faut donc faire intervenir dans l'équilibre (1) l'activité a_{Si} du silicium à la surface de la couche de W_5Si_3 et la pression critique de l'oxyde SiO devient :

$$p_{\text{SiO}}^* = K_1 \cdot a_{\text{Si}}^{1/2}$$

L'activité a_{Si} dépend du profil de concentration du silicium dans la couche de W_5Si_3 , dont l'allure est indiquée sur la figure (II,5) ; elle résulte ainsi de la compétition entre la diffusion du silicium dans le métal et sa réaction avec l'oxygène. Puisque la concentration superficielle reste comprise entre les deux limites du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 , les valeurs-limites a_{Si}^+ et a_{Si}^- de l'activité a_{Si} sont déterminées par les deux équilibres (2⁺) et (2⁻) :



de constante K_2^+ correspondant à la limite supérieure du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 avec $a_{\text{Si}}^+ = K_2^+$ et



de constante K_2^- correspondant à la limite inférieure du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 avec $a_{\text{Si}}^- = K_2^-$; les résultats expérimentaux doivent mettre en jeu des valeurs de a_{Si} comprises entre K_2^+ et K_2^- .

Pour déterminer les constantes K_2^+ et K_2^- les seules données disponibles sont les enthalpies de formation des siliciures ΔH_f° à 298°K, déterminées d'ailleurs avec une précision assez médiocre ; pour W_5Si_3 L. BREWER et O. KRIKORIAN (27) donnent : $\Delta H_f^\circ = -(45 \pm 15)$ Kcal/mole ; pour WSi_2 les mêmes auteurs obtiennent : $\Delta H_f^\circ = -(19 \pm 15)$ Kcal/mole et D.A. ROBINS et J. JENKINS (28) $\Delta H_f^\circ = -22,4$ Kcal/mole tandis que A.W. SEARCY (1) indique pour ΔH_f° la valeur $-(22 \pm 8)$ Kcal/mole, qui semble la plus probable et que nous choisirons. Si nous supposons négligeables les variations d'incrément enthalpique et d'entropie pendant les réactions, comme l'ont vérifié A.W. SEARCY et A.G. THARP (29) pour les siliciures de molybdène, les valeurs moyennes des constantes K_2^+ et K_2^- , et ainsi les activités-limites a_{Si}^+ et a_{Si}^- , sont données en première appro-

ximation, par les relations :

$$\log K_2^+ = -\frac{2,1 \cdot 10^3}{T} \text{ et } \log K_2^- = \frac{3,3 \cdot 10^3}{T}$$

représentées sur la figure (IV,7).

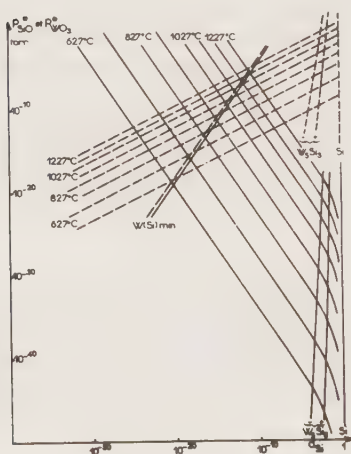
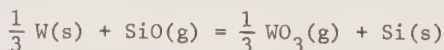


Fig. IV,8 - Variations des pressions critiques p_{SiO}^* (pointillés) et $p_{WO_3}^*$ (trait plein), mesurées en torr, en fonction de l'activité du silicium a_{Si} de 600 à 1300°C env.

silice. Pour savoir si la combustion simultanée du silicium et du tungstène est thermodynamiquement possible, nous supposons tout d'abord que WO_3 intervient seul et nous étudierons l'équilibre (3) :



dont la constante K_3 , calculée à partir des données thermodynamiques tabulées par H.L. SCHICK (26), est portée en fonction de la température sur la figure (IV,7). Compte-tenu de l'équilibre (1), la pression critique $p_{WO_3}^*$ correspondant à p_{SiO}^* est obtenue par la relation :

$$p_{WO_3}^* = (K_1 K_3)^3 \frac{a_W}{a_{Si}^{3/2}}$$

Pour tracer les courbes de variation de la pression $p_{WO_3}^*$ en fonction de l'activité a_{Si} , il faut déterminer d'abord l'évolution de l'activité a_W du tungstène selon les valeurs de a_{Si} . Quand la surface est recouverte

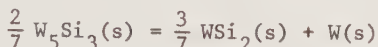
Les courbes de variation de la pression critique p_{SiO}^* en fonction de l'activité a_{Si} , déterminées à partir des valeurs de la constante K_1 par la relation $p_{SiO}^* = K_1 \cdot a_{Si}^{1/2}$

sont indiquées en pointillés sur la figure (IV,8) pour des températures allant de 600 à 1300°C environ ; quand la surface est recouverte d'une couche de W_5Si_3 , elles sont limitées par les courbes $W_5Si_3(+)$ et $W_5Si_3(-)$ correspondant aux activités-limites a_{Si}^+ et a_{Si}^- .

IV-3222 - Données thermodynamiques concernant l'oxydation du tungstène.

On peut se demander si, pendant le régime de combustion stationnaire, la formation de SiO ne s'accompagne pas de l'oxydation du tungstène contenu dans W_5Si_3 en les composés volatils WO_3 et WO_2 , en particulier lorsque la pression p_{SiO} est voisine de la pression critique p_{SiO}^* qui déclenche l'apparition du film de

d'une couche de W_5Si_3 , a_W est supposée très voisine de 1 à la limite inférieure du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 ; à la limite supérieure de ce domaine elle est déterminée par l'équilibre(4) :



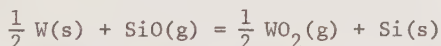
et les valeurs moyennes de la constante d'équilibre K_4 sont calculées par la relation :

$$\log K_4 = - \frac{7,2 \cdot 10^2}{T}$$

grâce aux données thermodynamiques relatives à W_5Si_3 et WSi_2 indiquées à l'alinéa précédent, et portées en fonction de T sur la figure (IV,7). Quand la surface est recouverte d'une couche de WSi_2 , puis de silicium pur, a_W décroît jusqu'à une valeur nulle.

Les courbes de variation de $p_{W_5Si_3}^*$ en fonction de a_{Si} sont indiquées en trait plein sur la figure (IV,8) pour des températures allant de 600 à 1300°C environ et elles montrent bien que $p_{W_5Si_3}^*$ tend vers zéro quand a_{Si} tend vers 1 (cas du silicium pur) ; quand la couche de W_5Si_3 apparaît en surface, elles sont limitées par les courbes $W_5Si_3(+)$ et $W_5Si_3(-)$ correspondant aux activités-limites a_{Si}^+ et a_{Si}^- définies à l'alinéa précédent : nous voyons, d'après les valeurs de p_{SiO}^* et $p_{W_5Si_3}^*$ données par la figure, que le rapport $p_{W_5Si_3}^*/p_{SiO}^*$ varie alors de 10^{-35} à 10^{-18} de 627°C à 1227°C.

Un raisonnement analogue peut être fait pour l'oxyde volatil WO_2 en utilisant l'équilibre (5) :



dont la constante K_5 , calculée à partir des données thermodynamiques tabulées par H.L. SCHICK (26), est indiquée en fonction de la température sur la figure (IV,7) ; le rapport $p_{WO_2}^*/p_{SiO}^*$ est également très faible.

L'oxydation du tungstène est donc négligeable devant celle du silicium. Ce résultat théorique est en plein accord avec les travaux de R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) qui ont constaté sur des revêtements de $MoSi_2$ une oxydation préférentielle du silicium pendant les chauffages à haute température et à basse pression.

IV-3223 - Equation de la courbe théorique limitant les domaines de stabilité des deux régimes

Si nous considérons donc que SiO est le seul oxyde volatil qui se forme, l'équation de la courbe théorique est déterminée par la même méthode que dans le cas d'un ruban recouvert de silicium et devient :

$$p_{O_2}^* = 7,75 \cdot \frac{K_1(K_2^+)^{1/2}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

à la limite supérieure du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 et :

$$p_{0_2}^* = 7,75. \frac{K_1(K_2^-)^{1/2}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}}$$

à sa limite inférieure. Nous avons tracé ces deux courbes (II) en trait plein sur la figure (IV,3), puisque nous connaissons les constantes K_1 , K_2^+ et K_2^- (figure (IV,7) et figure (IV,8) qui donne directement la valeur des produits $K_1(K_2^+)^{1/2}$ et $K_1(K_2^-)^{1/2}$) et que nous avons déterminé b dans la zone de haute température (figure (IV,4)) : le domaine de stabilité du régime de passivation stationnaire est situé au-dessus, le domaine de stabilité du régime de combustion stationnaire en dessous.

Les points expérimentaux que nous avons obtenus lors de la transition brutale entre les deux régimes stationnaires sont en bon accord avec cette étude théorique puisqu'ils se placent entre les deux courbes-limites. On remarque que ceci est vrai pour les points correspondant aussi bien aux montées qu'aux baisses progressives de la température : le phénomène d'hystérèse que nous avons signalé provient ici également de ce que les pressions stationnaires d'oxygène ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Le fait que nos points expérimentaux soient situés entre les deux courbes-limites traduit probablement une concentration superficielle du silicium comprise entre les limites du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 , mais il faudrait que les propriétés thermodynamiques des siliciures soient mieux connues pour tirer une conclusion plus précise.

Les seules études de l'oxydation de WSi_2 signalées dans la littérature ont été faites à la pression atmosphérique dans des conditions qui correspondent, d'après nos courbes théoriques, au régime de passivation stationnaire : mises à part celles qui ont été réalisées à basse température et qui aboutissent à un phénomène de "peste", elles montrent bien la formation d'une couche protectrice de silice ((2) et (3)). R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22), qui ont effectué des oxydations de $MoSi_2$ à haute température et à basse pression, ont constaté également que la protection n'avait pas lieu dans certains cas et tracé une courbe délimitant un domaine d'oxydation "active" et un domaine d'oxydation "passive".

Le domaine situé entre les courbes (I) et (II) de la figure (IV,3) doit correspondre à un régime de combustion stationnaire quand le ruban est recouvert de silicium et à un régime de passivation stationnaire quand celui-ci est recouvert initialement de WSi_2 ; en oxydant un ruban recouvert de silicium à $1000^\circ C$ et à une pression stationnaire p_r très voisine de 10^{-3} torr, nous avons constaté effectivement que le régime de combustion stationnaire cesse quand le dépôt de silicium a été totalement consommé.

IV-323 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3

IV-3231 - Equation de la courbe théorique limitant les domaines de stabilité des deux régimes

Nous avons vu dans la section (IV-221) qu'une couche superficielle de tungstène contenant du silicium en solution apparaît dans ce cas sur le ruban. L'activité du silicium a_{Si} en surface dépend du profil de concentration du silicium dans la couche, dont l'allure est indiquée sur la figure (II,6) ; elle peut varier depuis les valeurs correspondant à la limite inférieure du domaine d'homogénéité de W_5Si_3 , que nous avons déterminées à l'alinéa (IV-3221), jusqu'à des valeurs très faibles à cause de la compétition qui existe entre la diffusion du silicium dans le métal et sa réaction avec l'oxygène.

Lorsque a_{Si} diminue, la pression critique p_{SiO}^* décroît, mais la pression $p_{WO_3}^*$ augmente et cesse progressivement d'être négligeable, comme le montre la figure (IV,8), et il en va de même pour $p_{WO_2}^*$: il peut donc y avoir oxydation simultanée du silicium et du tungstène.

Si nous considérons d'abord que WO_3 intervient seul, en régime de combustion stationnaire il faut donc tenir compte de l'existence du flux d'oxyde WO_3 volatilisé $\psi(WO_3)$ dans le bilan d'oxygène, qui s'écrit alors :

$$\psi(SiO) + 3\psi(WO_3) = \psi(O)$$

Les flux $\psi(SiO)$ et $\psi(O)$ ont été définis à la section (IV-321) ; le flux $\psi(WO_3)$ est lié à la pression équivalente p_{WO_3} , qui existerait si les molécules de WO_3 étaient réfléchies par la paroi du réacteur, et à la température T du ruban par la relation de Hertz-Knudsen :

$$\psi(WO_3) = \frac{p_{WO_3}}{\sqrt{2\pi M_{WO_3}} \frac{RT}{M_{WO_3}}}$$

si M_{WO_3} est la masse molaire de l'oxyde WO_3 . La relation entre $\psi(SiO)$, $\psi(WO_3)$ et $\psi(O)$ devient donc une relation entre p_{O_2} , p_{SiO} , p_{WO_3} , b et T .

Comme nous l'avons vu aux sections (IV-321) et (IV-322), le régime de combustion stationnaire cesse d'être stable quand $p_{SiO} = p_{SiO}^* = K_1 \cdot a_{Si}^{1/2}$; nous avons montré à l'alinéa (IV-3222) que p_{WO_3} prend alors la valeur critique $p_{WO_3}^* = \frac{(K_1 K_3)^3}{a_{Si}^{3/2}}$ puisque l'activité a_W est ici très

voisine de 1. Ces valeurs caractérisent la courbe théorique limitant les domaines de stabilité des deux régimes stationnaires qui a donc pour équation :

$$p_{O_2}^* = \lambda a_{Si}^{1/2} + \frac{\mu}{a_{Si}^{3/2}}$$

avec :

$$\lambda = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{SiO_2}}} \sqrt{T_P} \right) \cdot \frac{K_1}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \quad \text{et} \quad \mu = \left(\frac{3}{2} \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{WO_3}}} \sqrt{T_P} \right) \cdot \frac{(K_1 K_3)^3}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

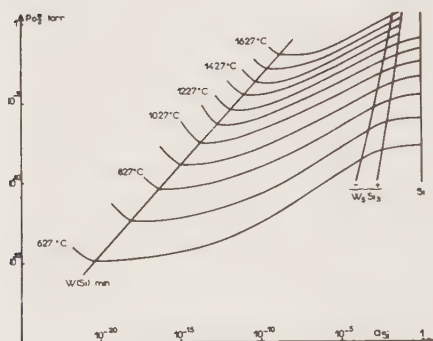


Fig. IV,9 - Evolution de la pression critique $p_{O_2}^*$ (mesurée en torr) en fonction de l'activité du silicium a_{Si} à la surface du ruban de 600 à 1600°C environ

A une température donnée la pression critique d'oxygène $p_{O_2}^*$ dépend donc de l'activité a_{Si} et nous avons tracé sur la figure (IV,9) le réseau de courbes obtenu en faisant varier T de 600 à 1600°C environ ; on peut retrouver sur cette figure l'évolution de $p_{O_2}^*$ dans le cas de W_5Si_3 (courbes $W_5Si_3(+)$ et $W_5Si_3(-)$) en combinant les valeurs de a_{Si}^+ et a_{Si}^- données sur la figure (IV,8) en fonction de T et celles de $p_{O_2}^*$ indiquées en fonction de T sur la figure (IV,3). Les courbes passent par un minimum dont l'ordonnée $p_{O_2}^{**}$ est liée à T par la relation :

$$p_{O_2}^{**} = 14,56 \cdot \frac{K_1^{3/2} K_3^{3/4}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

que nous avons représentée sur la figure (IV,3) (courbe (III,3)), puisque nous connaissons les constantes K_1 et K_3 (figure(IV,7) et que nous avons dé-

terminé b dans la zone de haute température (figure(IV,4)) ; dans le cas où WO_2 existe seul, on aboutit par un calcul analogue à la courbe (III,2) voisine de (III,3), mais nous verrons plus loin qu'aux températures utilisées il y a surtout formation de WO_3 et nos résultats expérimentaux devraient donc être plus proches de (III,3).

Nous constatons que les points que nous avons obtenus expérimentalement, en étudiant la transition brutale entre les deux régimes stationnaires pendant le premier chauffage du ruban en présence d'oxygène à des températures progressivement croissantes, correspondent sensiblement à la courbe (III,3).

IV-3232 - Interprétation des résultats expérimentaux

Considérons un ruban dont l'activité superficielle initiale a_{Si}^0 est comprise entre la valeur qui correspond à W_5Si_3 et celle qui correspond au minimum des courbes repéré par $W(Si)_{min}$, ce qui sera le cas lors du premier chauffage en présence d'oxygène des rubans recouverts initialement de W_5Si_3 ; quand on porte le ruban à la température T , la figure (IV,9) indique qu'une pression critique $p_{O_2}^*$ cor-

respond à a_{Si}^0 . Trois éventualités peuvent être envisagées suivant la valeur de la pression stationnaire d'oxygène p_r qui existe dans le réacteur :

- a) si $p_r > p_{O_2}^*$, il y a formation d'une couche protectrice de SiO_2 et passivation stationnaire du ruban,
- b) si $p_{O_2}^{**} < p_r < p_{O_2}^*$, la couche protectrice de SiO_2 ne se forme pas mais la combustion du silicium entraîne une diminution progressive de a_{Si} jusqu'à ce que $p_{O_2}^* = p_r$; il y a alors passivation du ruban et la forme des courbes nous indique que cet état est stable,
- c) si $p_r < p_{O_2}^{**}$, la couche protectrice de SiO_2 ne se forme pas et il n'y a jamais de passivation stationnaire du ruban.

Si l'activité superficielle initiale a_{Si}^0 est inférieure à la valeur qui correspond au minimum des courbes, il n'y a que deux éventualités à considérer :

- d) si $p_r < p_{O_2}^*$, il y a combustion stationnaire du silicium et du tungstène,
- e) si $p_r > p_{O_2}^*$, il y a formation d'une couche protectrice de SiO_2 , mais la forme des courbes nous montre que cet état n'est pas stable, car, si l'activité a_{Si} diminue pour une raison quelconque, $p_{O_2}^*$ peut croître jusqu'à atteindre la valeur p_r , qui déclenche la combustion stationnaire.

Lors du premier chauffage du ruban en présence d'oxygène, nos résultats expérimentaux coïncident sensiblement avec la courbe (III,3) de la figure (IV,3), ce qui semble indiquer que les activités a_{Si} qui interviennent correspondent aux minima repérés par la courbe $W(Si)_{min}$ de la figure (IV,9), bien que l'activité initiale a_{Si}^0 soit voisine de la courbe $W_5Si_3(-)$: ceci s'explique si la diminution de a_{Si} pendant la combustion du silicium est rapide par comparaison à la durée des mesures qui nous permettent de déterminer le rendement global B du réacteur par accumulation. Si nous faisons une telle hypothèse, nous observerons en effet l'existence du régime de passivation stationnaire non seulement dans l'éventualité a), mais encore dans l'éventualité b) dont l'étape intermédiaire de combustion sera trop brève pour que nous la décelions ; si nous montons progressivement la température, l'activité a_{Si} diminuera ainsi peu à peu au cours des éventualités b) : l'éventualité c) se réalisera quand a_{Si} sera au voisinage de la courbe $W(Si)_{min}$ et nous verrons apparaître seulement alors le régime de combustion stationnaire. La dispersion de nos points expérimentaux autour de la courbe (III,3) est plus grande que celle que nous avons obtenue dans le cas de rubans recouverts de silicium ou de WSi_2 , mais elle semble pouvoir être justifiée par la complexité plus grande du phénomène.

Nous avons montré dans la section (IV-221) qu'après ce premier chauffage du ruban en présence d'oxygène on n'observe plus de variations brutales de B ; les courbes indiquées sur la figure (IV,9) permettent d'expliquer ce résultat par le fait que l'activité a_{Si} , inférieure

re maintenant à celle qui correspond à $W(\text{Si})_{\text{min}}$, est devenue trop faible pour que la passivation puisse avoir lieu (éventualité d)), ou par le fait que cette passivation est instable, comme nous l'avons signalé (éventualité e)).

Nous avons vu à la section (IV-221) que le chauffage sous vide du ruban, qui entraîne une diffusion du silicium dans la couche superficielle de tungstène et provoque un accroissement de l'activité a_{Si} en surface, permet de retrouver la passivation et le phénomène de croissance brutale de B, ce qui est en parfait accord avec notre étude théorique.

Le domaine situé entre les courbes (II) et (III) de la figure (IV,3) doit correspondre à un régime de combustion stationnaire quand le ruban est recouvert initialement d'une couche de WSi_2 et à un régime de passivation stationnaire quand celui-ci est recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3 ; en oxydant deux rubans recouverts de WSi_2 (l'un à 1300°C et à une pression stationnaire p_r voisine de 10^{-4} torr, l'autre à 1180°C et à une pression stationnaire p_r voisine de 10^{-5} torr), nous avons effectivement constaté (cf. chapitre (IV-42)) que le régime de combustion stationnaire cesse quand il n'y a plus de WSi_2 dans le ruban et que la couche superficielle de W_5Si_3 fait place à une couche de tungstène. R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) observent un phénomène analogue pendant l'oxydation de MoSi_2 , qu'ils appellent "passivation secondaire" pour le distinguer de la "passivation primaire" qui correspond à l'établissement immédiat du film protecteur de SiO_2 , et leur analyse théorique s'appuie sur les mêmes arguments que la nôtre ; les travaux de J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et R.R. DILS (23) sur les siliciures de molybdène mettent également en évidence ce processus.

IV-33 - Etude quantitative du modèle

Par analogie avec la méthode utilisée par R. DUCROS (30) pour étudier la cinétique de décomposition et d'oxydation de l'éthylène sur le tungstène et le rhénium, nous avons élaboré un modèle mathématique simple qui représente la compétition entre quelques processus élémentaires de formation et de disparition de la couche contaminante de SiO_2 , que nous exposerons dans le cas d'un ruban recouvert de silicium ou d'une couche superficielle de W_5Si_3 (ruban recouvert initialement de WSi_2) ; le cas beaucoup plus complexe de l'oxydation d'un ruban composé d'une couche superficielle de tungstène contenant du silicium en solution (ruban recouvert initialement de W_5Si_3) sera évoqué ensuite.

IV-331 - Processus élémentaires

Nous supposons que la surface géométrique apparente du ruban peut être considérée comme formée de trois fractions distinctes :

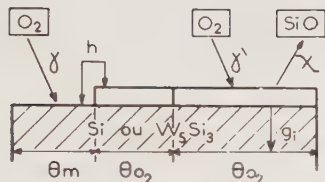
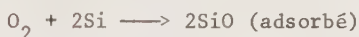


Fig. IV,10 - Schéma récapitulatif des processus élémentaires mis en jeu par la réaction de l'oxygène sur le ruban

- θ_0 qui est la fraction de surface recouverte par l'oxygène chimisorbé ou par une couche monoatomique de SiO adsorbé,
- θ_{O_2} qui est la fraction de surface contaminée par l'oxyde SiO_2 ,
- θ_m qui est la fraction de surface du ruban non-recouverte.

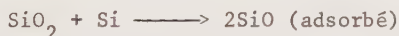
La réaction de l'oxygène résulte des quatre processus élémentaires suivants, récapitulés sur la figure (IV,10).

IV-3311 - La chimisorption de l'oxygène se fait soit sur la fraction θ_m avec une probabilité d'adsorption γ , soit sur la fraction θ_{O_2} avec une probabilité d'adsorption γ' ; elle provoque les réactions :



La probabilité d'adsorption de l'oxygène sur θ_{O_2} est supposée négligeable et les probabilités γ et γ' sont uniquement des fonctions de la température.

IV-3312 - L'oxyde SiO_2 réagit avec le silicium appartenant à la fraction de surface non-recouverte θ_m d'après la réaction :



Nous supposerons que la vitesse de cette réaction superficielle est proportionnelle aux deux fractions de surface θ_m et θ_{O_2} , et que le coefficient de proportionnalité h dépend uniquement de la température.

IV-3313 - L'évaporation de l'oxyde SiO à partir de la fraction de surface θ_0 , d'après le processus :



sera caractérisée par un coefficient χ , donnant le nombre de molécules de SiO qui quittent l'unité de surface par seconde, qui est fonction uniquement de la température.

La désorption d'oxygène de la fraction θ_0 mettrait en jeu une

énergie d'activation supérieure à 200 Kcal/mole, puisque D. BRENNAN, D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL (31) ont déterminé une chaleur d'adsorption de l'oxygène sur le silicium de 230 Kcal/mole environ : une telle valeur semble peu compatible avec les énergies d'activation de la réaction de l'oxygène que nous avons mesurées au chapitre (IV-21) (13 Kcal/mole sur le silicium et 19 Kcal/mole sur W_5Si_3) ; ce processus, qui introduirait probablement, en outre, un ordre cinétique de la réaction de l'oxygène différent de 1, en contradiction avec nos résultats expérimentaux, a donc été négligé.

IV-3314 - La diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du ruban à partir des fractions de surface θ_0 et θ_{O_2} sera caractérisée par un coefficient g_i donnant le nombre d'atomes d'oxygène quittant l'unité de surface par seconde.

IV-332 - Equations cinétiques générales

Les processus élémentaires font varier les trois fractions de surface θ_0 , θ_{O_2} et θ_m selon les équations cinétiques suivantes :

$$\begin{cases} \theta_m + \theta_{O_2} + \theta_0 = 1 \\ \frac{1}{\sigma} \frac{d\theta_0}{dt} = 2g_{O_2}\gamma \theta_m + 2h \theta_m \theta_{O_2} - (\chi + 2g_{O_2}\gamma' + g_i)\theta_0 \\ \frac{1}{\sigma} \frac{d\theta_{O_2}}{dt} = 2g_{O_2}\gamma' \theta_0 - h\theta_m \theta_{O_2} - g_i\theta_{O_2} \end{cases}$$

σ est l'aire occupée par un atome d'oxygène à la surface du ruban et g_{O_2} la densité de chocs des molécules sur le ruban.

Le rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban, que nous avons déterminé expérimentalement, est lié aux probabilités d'adsorption γ et γ' par la relation :

$$b = \gamma\theta_m + \gamma'\theta_0$$

Pour simplifier les relations nous introduisons les nombres sans dimensions suivants :

$$G = \frac{\gamma'}{\gamma} \quad , \quad \Gamma = \frac{\chi}{2g_{O_2}\gamma} \quad , \quad H = \frac{h}{2g_{O_2}\gamma} \quad \text{et} \quad J = \frac{g_i}{2g_{O_2}\gamma}$$

En régime stationnaire les fractions de surface n'évoluent pas au cours du temps et le système d'équations cinétiques s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\begin{cases} \theta_m = \frac{(\Gamma + G + J)(1 - \theta_{O_2})}{1 + \Gamma + G + J + 2H\theta_{O_2}} \\ \theta_m = \frac{G - \theta_{O_2}(G + J)}{G + H\theta_{O_2}} \end{cases}$$

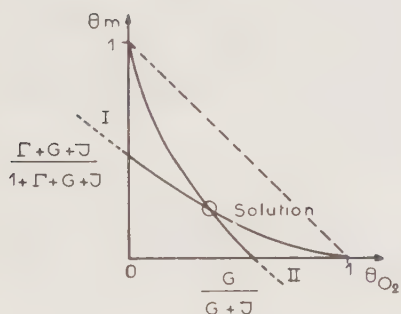


Fig. IV,11 - Détermination graphique des fractions de surface θ_m et θ_{O_2} en régime stationnaire dans le cas général

qui permet une résolution graphique aisée. Dans le système d'axes rectangulaires (θ_m , θ_{O_2}) tracé sur la figure (IV,11) la première relation est représentée par l'hyperbole (I) passant par les points (0,1) et $(\frac{\Gamma+G+J}{1+\Gamma+G+J}, 0)$, la seconde par l'hyperbole (II) passant par les points (1,0) et $(0, \frac{G}{G+J})$; on vérifie que ces deux hyperboles ne peuvent se couper qu'en un seul point quand θ_m et θ_{O_2} sont compris entre 0 et 1, quelles que soient les valeurs des paramètres positifs G , Γ , H et J : le système admet donc une seule solution.

Le régime stationnaire est donc caractérisé par un seul ensemble de valeurs de θ_0 , θ_{O_2} et θ_m dont aucune n'est nulle; il y a toujours consommation d'oxygène dans ces conditions et pour représenter le régime de passivation stationnaire il est né-

cessaire de faire une hypothèse supplémentaire: l'absence de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du ruban.

IV-333 - Etude du cas particulier où la diffusion de l'oxygène dans le ruban n'existe pas.

IV-3331 - Mise en évidence de deux régimes stationnaires.

Nous faisons l'hypothèse que: $g_i = 0$, soit $J = 0$. L'hyperbole (II) passe alors par les points (1,0) et (0,1) et l'hyperbole (I) par les points (0,1) et $(\frac{\Gamma + G}{1 + \Gamma + G}, 0)$, comme le

montre la figure (IV,12).

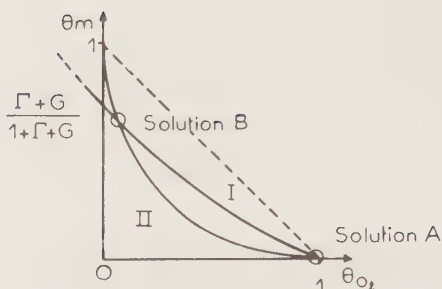


Fig. IV,12 - Détermination graphique des fractions de surface θ_m et θ_{O_2} en régime stationnaire quand il n'y a pas de diffusion d'oxygène vers l'intérieur du ruban

Les deux hyperboles se coupent donc toujours au point (0,1) et le système admet toujours la solution A, caractérisée par

$$\theta_{O_2} = 1, \theta_m = 0 \text{ et } \theta_0 = 0$$

qui correspond au régime de passivation stationnaire puisque b est alors nul.

Lorsque $G < \frac{H\Gamma}{1+H}$ les hyperboles

se coupent également en un deuxième point pour lequel θ_m et θ_{O_2} sont compris entre 0 et 1 ; le système admet alors une deuxième solution B, caractérisée par :

$$\theta_{O_2} = \frac{G}{H(\Gamma-G)}, \theta_m = \frac{H(\Gamma-G)-G}{H(\Gamma-G+1)} \text{ et } \theta_0 = \frac{\theta_m}{\Gamma-G}$$

qui correspond au régime de combustion stationnaire puisque b est alors différent de zéro. R. DUCROS (30) a étudié la stabilité de ces deux régimes stationnaires et montré que seule la solution B est stable.

On obtient donc un régime stable de passivation stationnaire quand $G > H\Gamma/(1+H)$ et un régime stable de combustion stationnaire quand $G < H\Gamma/(1+H)$; l'hypothèse que nous avons faite permet donc de retrouver dans le modèle cinétique une des caractéristiques de nos résultats expérimentaux.

IV-3332 - Mise en évidence de variations brutales du rendement de choc élémentaire b lors du passage d'un régime stationnaire à l'autre.

Pour pouvoir retrouver dans le modèle cinétique les variations brutales de B et de b que nous avons observées dans la "zone de transition", il faut supposer de plus que la réaction superficielle entre SiO_2 et Si est très rapide. Si on fait tendre en effet h, et ainsi H, vers l'infini, le régime de combustion stationnaire est caractérisé par :

$$\theta_{O_2} \neq 0 \text{ et } b \neq \gamma \frac{\Gamma}{\Gamma-G+1}$$

tandis que la condition de passage d'un régime à l'autre devient : $G = \Gamma$, soit encore :

$$\theta_{O_2} = \frac{X}{2\gamma}$$

Le modèle nous indique alors d'une part que θ_{O_2} est égal à 1, et qu'il y a donc passivation stationnaire, quand $G \geq \Gamma$, et d'autre part que θ_{O_2} devient brusquement voisin de zéro quand $G < \Gamma$, ce qui entraîne la croissance brutale de b . Il semble en fait, d'après les résultats expérimentaux, que la vitesse de formation ou de disparition du film de SiO_2 n'est pas infiniment rapide puisque la "zone de transition" s'étend sur 30 à 40°C : si la constante h a donc une valeur élevée, elle ne tend pas cependant vers l'infini, mais les mesures faites dans la zone de transition ne sont pas assez précises pour qu'il soit possible de l'évaluer.

IV-3333 - Mise en évidence d'une réaction de l'oxygène du premier ordre pendant le régime de combustion stationnaire.

En tenant compte des valeurs de G et de Γ , l'expression de b en régime de combustion stationnaire, obtenue à l'alinéa précédent, s'écrit donc :

$$b \neq \gamma \frac{\chi}{\chi + 2g_{O_2}(\gamma - \gamma')}$$

et elle ne permet de retrouver la valeur $n = 1$ de l'ordre cinétique, que nous avons déterminée expérimentalement au paragraphe (IV-21), que si : $\gamma \neq \gamma'$; il vient alors :

$$b \neq \gamma \quad \text{et} \quad G \neq 1$$

La condition de passage d'un régime à l'autre est donc :

$$\Gamma = 1, \text{ soit } g_{O_2} = \frac{\chi}{2b} ; \text{ puisque : } g_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{\sqrt{2\pi M_{O_2} RT}} \text{ et } \chi = \frac{p_{SiO}}{\sqrt{2\pi M_{SiO} RT}},$$

nous retrouvons l'équation de la courbe théorique limitant les domaines de stabilité des deux régimes obtenue aux sections (IV-311 et 312) :

$$p_{O_2}^* = 7,75 \cdot \frac{K_1^{a_{Si}}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

Les relations établies à la section (IV-212) pour rendre compte des variations du rendement b de disparition de l'oxygène par choc sur le ruban de 800 à 1200°C peuvent donc être utilisées pour décrire l'évolution des probabilités d'adsorption de l'oxygène γ et γ' dans ce domaine de température et on a ainsi :

$$- \gamma \neq \gamma' = 60 \exp\left(-\frac{13000}{RT}\right) \text{ pour une surface formée de silicium,}$$

$$- \gamma \neq \gamma' = 2,2 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{19000}{RT}\right) \text{ pour une surface formée de } W_5Si_3.$$

En faisant tomber un faisceau moléculaire d'oxygène sur la face (111) d'un monocristal de silicium, E.J. NOWAK et coll. (21) obtien-

nent à 850°C un rendement de disparition de l'oxygène de valeur $b = 4.10^{-2}$ qu'ils interprètent comme une probabilité d'adsorption de l'oxygène, ainsi que nous l'avons fait nous-même ; compte-tenu des incertitudes de mesures et de la différence des méthodes expérimentales, ce résultat est comparable à la valeur $\gamma \neq \gamma' = 1,5.10^{-1}$ que donne notre formule.

Les études d'adsorption de l'oxygène sur le silicium faites à la température ambiante par J. EISINGER et J.T. LAW (32) et par R.E. SCHLIER et H.E. FARNSWORTH (33) montrent que la probabilité d'adsorption varie avec le degré de recouvrement θ_0 de la surface depuis des valeurs voisines de 10^{-1} - 10^{-2} pour $\theta_0 \neq 0$ jusqu'à des valeurs inférieures à 10^{-7} pour $\theta_0 \neq 1$, ce qui signifie qu'à cette température la probabilité γ est très supérieure à γ' ; les énergies d'activation de γ et de γ' sont donc différentes, mais aucune valeur n'est donnée dans la littérature : D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL (34) indiquent simplement que l'adsorption est probablement activée, tandis que E.J. NOWAK et coll. (21) aboutissent à la conclusion opposée ; les formules que nous avons obtenues font intervenir une énergie d'activation comprise probablement entre celle de γ et celle de γ' et elles ne peuvent donc être utilisées que difficilement en dehors du domaine de température exploré.

IV-334 - Cas d'un ruban recouvert initialement de W_5Si_3

Nous avons vu à la section (IV-222) que la réaction de l'oxygène a lieu dans ce cas sur une couche de tungstène contenant du silicium en solution et nous avons obtenu de 1000 à 1400°C une énergie d'activation Q de (28 ± 1) Kcal/mole et un ordre cinétique n égal à $(0,9 \pm 0,1)$.

Cette valeur de l'énergie d'activation Q est comparable aux résultats de la littérature concernant l'oxydation du tungstène pur sous basse pression, rassemblés dans le tableau suivant, qui impliquent une étape limitative d'énergie d'activation voisine de 30 Kcal/mole liée à la formation des oxydes.

Auteurs	Q (Kcal/mole)	Ordre cinétique n
P.N. WALSH et coll. (35)	23,1	-
J.M. SINGLETON (36)	33	0,7
H.U. ANDERSON (37)	25,4	-
J.A. BECKER et coll. (38)	27,7	-
A. CASSUTO et J.P. MIHE (39)	29	0,7

La pression semble, en revanche, avoir moins d'influence sur b dans notre cas que dans le cas du tungstène pur.

Les différents auteurs indiquent également qu'en raison de la diminution du degré de recouvrement de la surface en oxygène, qui se désorbe sous forme atomique aux températures élevées, le rendement b passe par un maximum dont la position est donnée par une relation due à R.A. PERKINS et D.D. CROOKS (40) :

$$p_r = 2,5.10^7 \cdot \exp\left(-\frac{104\,000}{RT}\right)$$

ce maximum se situe vers 1500°C dans nos conditions expérimentales, ce qui semble en bon accord avec le ralentissement de la croissance de b que nous observons au-dessus de 1400°C sur la figure (IV,4).

Le modèle que nous venons d'exposer est insuffisant pour rendre compte de ces résultats, puisqu'il néglige la possibilité d'une réaction de l'oxygène sur le tungstène ; il serait probablement nécessaire de tenir compte à la fois des processus élémentaires que nous avons indiqués et de ceux que P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (41) et P.N. WALSH et coll. (35) ont élaborés pour l'oxydation du tungstène pur, mais l'étude quantitative de ce modèle très complexe devient pratiquement impossible.

IV-4 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU RUBAN

En régime de passivation stationnaire, quand le film couvrant de silice est constitué, le chauffage du ruban en présence d'oxygène est équivalent à un chauffage sous vide ou sous argon ; il suffira donc de se référer à l'étude des transformations du ruban pendant les chauffages sous vide ou sous argon qui a déjà été faite dans la troisième partie.

En régime de combustion stationnaire, des couches superficielles nouvelles apparaissent, comme nous l'avons vu au chapitre (IV-2), à cause de la baisse de la concentration superficielle du silicium pendant la formation de SiO ; pendant l'oxydation de MoSi_2 à haute température et à basse pression R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) ont même observé à l'aide d'une sonde de CASTAING l'existence de couches superposées de toutes les phases du système binaire Mo-Si en allant de l'âme de MoSi_2 jusqu'à la surface, mais ils n'ont pas déterminé l'évolution des épaisseurs des couches. Nous nous sommes intéressés au cas simple d'une seule couche superficielle, formée de W_5Si_3 ou de tungstène contenant du silicium en solution, dont nous avons étudié la loi d'évolution grâce à l'oxydation de 7 rubans partiellement siliciurés.

IV-41 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de

WSi_2

IV-411 - Méthode d'étude des transformations du ruban

Pendant l'oxydation une couche superficielle de W_5Si_3 apparaît et nous avons montré à la section (IV-322) qu'il y a alors une oxydation préférentielle du silicium ; nous avons vu à la section (II-351) que notre méthode d'étude des transformations du ruban reste

utilisable si on remplace le "rapport atomique" P qui correspond au silicium apporté par le "rapport atomique" ($P-P_{Ox.}$) qui correspond au silicium présent dans le ruban. Nous avons évité de faire apparaître sur la couche de W_5Si_3 ainsi formée une couche superficielle de tungstène en utilisant de faibles apports d'oxygène, car il y aurait eu une oxydation simultanée du silicium et du tungstène (qui ne nous permettrait plus de déterminer la structure) ; dans ces conditions les transformations sont régies uniquement par la vitesse de réaction de l'oxygène sur le silicium et correspondent à un régime réactionnel.

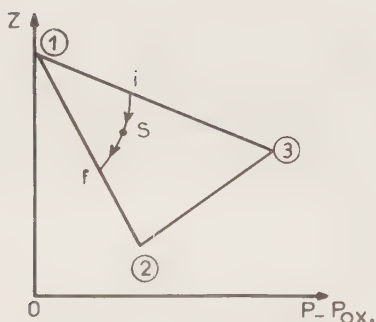


Fig. IV,13 - Schéma des variations de la conductance électrique relative Z en fonction du "rapport atomique" ($P-P_{Ox.}$) pendant l'oxydation en régime de combustion stationnaire d'un ruban recouvert initialement de WSi_2

Pendant la réaction le point S , qui représente la structure du ruban dans le diagramme $Z(P-P_{Ox.})$, se trouve à l'intérieur du triangle 123 et suit un "chemin" dont la forme, schématisée sur la figure (IV,13), possède les caractéristiques suivantes :

- le point initial i se trouve situé sur le côté 1 3 ou à l'intérieur du triangle selon que, avant l'oxydation, la couche superficielle de WSi_2 est séparée de l'âme de tungstène par une couche intermédiaire de W_5Si_3 extrêmement mince ou plus épaisse

- pendant le chauffage en présence d'oxygène il y a non seulement une croissance de la couche superficielle de W_5Si_3 à cause de l'oxydation du silicium, mais aussi de la couche intermédiaire de W_5Si_3 à cause de l'existence du couple de diffusion WSi_2/W , comme le montre la figure (II,5), et la pente du "chemin" dépend de l'importance relative de ces deux processus ; pour déterminer la loi d'évolution de la couche superficielle de W_5Si_3 il eut donc été plus simple d'utiliser des rubans n'ayant plus d'âme de tungstène, mais leur fragilité rend impossible toute étude suivie

- quand la couche de WSi_2 a été totalement convertie en W_5Si_3 , on obtient un point final f situé sur le côté 12 puisque le ruban est alors constitué d'une couche superficielle de W_5Si_3 recouvrant une âme de tungstène (le point f est situé en 2 si l'âme de tungstène a disparu) ; si on poursuit alors l'oxydation, il y a formation d'une couche superficielle de tungstène dont nous étudierons l'évolution au chapitre suivant.

Les conditions opératoires sont caractérisées par la température et par le flux d'oxygène $\psi(0)$ qui disparaît sur le ruban ; $\psi(0)$ est déterminé en atomes-grammes par cm^2 et par seconde à partir du débit d'oxygène G_a (en torr-litre par seconde), du rendement global B du réacteur et de la surface du ruban S (en cm^2) par la relation :

$$\psi(0) = 1,09.10^{-4} \cdot \frac{B \cdot G_a}{S}$$

En opérant à une température fixée et avec des débits d'oxygène constants pour chaque ruban nous avons donc réalisé des transformations à flux $\psi(0)$ constant.

L'épaisseur relative E_2 des couches de W_5Si_3 peut être obtenue algébriquement ou graphiquement, comme nous l'avons fait à la section (III-223). L'épaisseur absolue e_2 déterminée ainsi correspond à la couche superficielle et à la couche intermédiaire de W_5Si_3 ; mais, puisque nous avons déjà étudié à la section (III-223) la croissance de la couche intermédiaire de W_5Si_3 seule à partir du couple de diffusion WSi_2/W , nous pouvons tenir compte aisément de sa présence et retrancher à l'épaisseur brute mesurée l'épaisseur de la couche interne de W_5Si_3 à la température et à l'instant considérés.

IV-412 - Résultats expérimentaux

Nous avons indiqué sur la figure (IV,14) les évolutions du point S que nous avons observées pendant l'oxydation de quatre rubans (rubans n° 17(II), 17(IV), 29(II) et 30) recouverts initialement de WSi_2 .

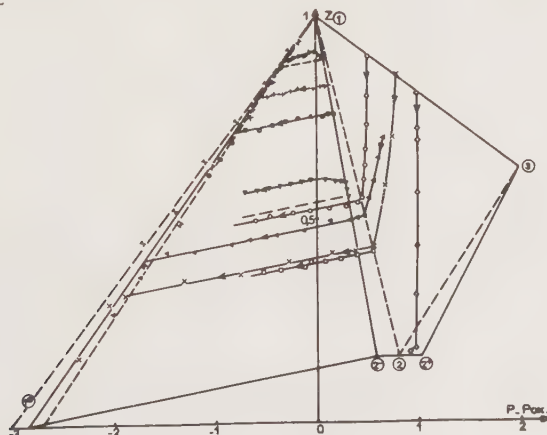


Fig. IV,14 - Variations de la conductance électrique relative Z en fonction du "rapport atomique" ($P-P_{ox}$) pendant l'oxydation du ruban en régime de combustion stationnaire (Rubans n° 17(II) $\circ$, n° 17(IV) $\times$, n° 19(I) $+$, n° 19(II) $\bullet$, n° 23 $\square$, n° 28 $\triangleright$, n° 29(II) $\triangleleft$, n° 30 $\diamond$ et n° 31 ∇ ; n° 21 $\blacklozenge$ et n° 24 $\blacktriangledown$)

L'évolution de l'épaisseur e_2 de la couche superficielle de W_5Si_3 est portée en fonction du temps t d'oxydation sur la figure (IV,15) pour les diverses valeurs du flux $\psi(0)$ utilisées ($2.10^{-11} < \psi(0) < 5.10^{-9}$ atg/cm².sec. environ) ; e_2 croît linéairement au cours du temps avec une vitesse proportionnelle au flux $\psi(0)$, comme le montre la figure (IV,16), et on peut donc écrire :

$$e_2 = \frac{\psi(0)}{k_\ell} \cdot t$$

Si on exprime e_2 en cm, $\psi(0)$ en atomes-grammes par cm² et par seconde et t en secondes, la constante de proportionnalité k_ℓ est égale à $(6,5 \pm 0,4) 10^{-2}$ atg/cm³ et, puisque l'oxygène se combine au silicium pour former SiO₂, elle représente la diminution de la concentration en silicium qui fait passer de WSi₂ à W_5Si_3 ; on montre, en effet, dans l'annexe (II) que l'épaisseur e_2 croît linéairement au cours du temps d'après la loi théorique :

$$e_2 = \frac{\psi(0)}{k_\ell} \cdot t \quad \text{avec} \quad k_\ell = \frac{P_3 - P_2^+}{v_2(W)} = 6,1.10^{-2} \text{ atg./cm}^3$$

(cf. section (III-224)) , ce qui est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

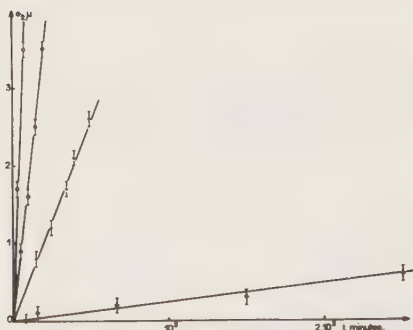


Fig. IV,15 - Variations de l'épaisseur e_2 de la couche superficielle de W_5Si_3 en fonction du temps pendant l'oxydation d'un ruban recouvert initialement de WSi_2 ($\psi(0) = 2,2.10^{-11}$ atg/cm².sec. - $\diamond$; $\psi(0) = 2,1.10^{-9}$ - $\bullet$; $\psi(0) = 5,1.10^{-9}$ - $\square$; $\psi(0) = 5,4.10^{-10}$ - $\dagger$)

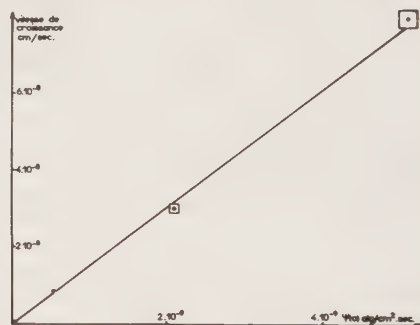


Fig. IV,16 - Variations de la vitesse de croissance de la couche superficielle de W_5Si_3 en fonction du flux d'oxygène $\psi(0)$ qui disparaît sur le ruban pendant l'oxydation d'un ruban recouvert initialement de WSi_2

On aurait pu craindre que la présence d'oxygène ne modifie les propriétés de W_5Si_3 , en particulier sa résistivité ρ_2 et ainsi la position du sommet 2 du diagramme $Z(P-P_{Ox})$, car E. PARTHE et coll. (42) ont signalé qu'en présence d'oxygène la structure cristalline de W_5Si_3 peut se transformer et devenir hexagonale de type D88 ; l'évolution obtenue pour le ruban n°30 dans le diagramme $Z(P-P_{Ox})$ semble montrer que

l'ordonnée du point 2 n'est pas sensiblement changée et les analyses aux rayons X ne mettent en évidence que la structure tétragonale de W_5Si_3 : en fait le flux d'oxygène qui diffuse vers l'intérieur du ruban est probablement négligeable ainsi que nous l'avons montré à la section (IV-333) par l'étude quantitative du modèle cinétique représentant la réaction de l'oxygène sur le ruban.

IV-42 - Cas d'un ruban recouvert initialement d'une couche de

W_5Si_3

Pendant l'oxydation une couche superficielle de tungstène contenant du silicium en solution apparaît et nous avons montré par une étude thermodynamique à la section (IV-323) qu'il pouvait y avoir oxydation simultanée du silicium et du tungstène, ce qui semble confirmé par le dépôt bleu sombre que nous observons sur la paroi du réacteur ; les travaux de R.W. BARTLETT et P.R. GAGE (22) sur l'oxydation des siliciures de molybdène à haute température et à basse pression aboutissent à une conclusion analogue.

IV-421- Méthode d'étude des transformations du ruban

Nous avons vu à la section (II-352) qu'il est encore possible d'utiliser notre méthode de détermination de la structure du ruban dans ce cas, si les seules phases en présence sont le tungstène et W_5Si_3 et si nous connaissons le coefficient stoechiométrique α de la réaction d'oxydation du tungstène :

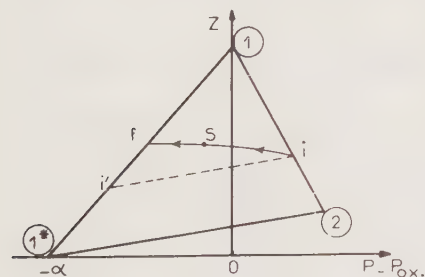
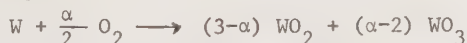


Fig. IV, 17 - Schéma des variations de la conductance électrique relative Z en fonction du "rapport atomique" ($P-P_{Ox.}$) pendant l'oxydation en régime de combustion stationnaire d'un ruban recouvert initialement d'une couche de W_5Si_3

Pendant la réaction le point S , qui caractérise la structure du ruban dans le diagramme $Z(P-P_{Ox.})$, se trouve à l'intérieur d'un triangle de sommets $1^*(-\alpha, 0)$, $1(0, 1)$ et $2(P_2, Z_2)$ schématisé sur la figure (IV, 17) et suit un "chemin" qui présente les caractéristiques suivantes :

- le point initial i est situé sur le côté 12 , puisque le ruban est constitué avant l'oxydation d'une couche superficielle de W_5Si_3 recouvrant une âme de tungstène ; si le ruban est totalement converti en W_5Si_3 , le point i se trouve en 2 , mais la fragilité du métal rend alors impossible toute étude suivie
- pendant le chauffage en présence d'oxygène une couche superficielle de tungstène apparaît et, ainsi, l'épaisseur totale des couches de tungstène

du ruban est supérieure (ou égale à la limite) à l'épaisseur de l'âme de tungstène ; le point S ne peut donc pas se trouver en-dessous de la parallèle ii' au côté 2 1* passant par i : le déplacement de S sur ii' indique en effet, d'après les propriétés du diagramme triangulaire, que l'épaisseur des couches de tungstène reste constante et égale à sa valeur au point initial i, et il correspond donc au cas-limite d'une couche superficielle de tungstène extrêmement mince

- quand la couche de W_5Si_3 n'existe plus, on obtient un point final f situé sur le côté 1 1* puisque le ruban est alors formé uniquement de tungstène ; si on poursuit l'oxydation, on parcourt le côté 1 1*, comme nous le verrons au paragraphe suivant consacré à l'oxydation d'un ruban de tungstène pur.

Compte tenu de la valeur du coefficient α ($\alpha = 2,85$) que nous obtenons (cf. paragraphe suivant), l'épaisseur relative E_1 des couches de tungstène est déterminée par l'une des deux méthodes indiquées à la section (II-352) :

- dans la méthode graphique on repère la position du point S à l'intérieur du triangle 12*1*

- dans la méthode algébrique, étant donné les valeurs des paramètres P_i et Z_i , on utilise la relation :

$$E_1 = 1,15.Z - 0,054(P - P_{ox.}) - 0,154$$

Nous en déduisons l'épaisseur absolue e_1 de la couche superficielle de tungstène en retranchant l'épaisseur de l'âme de tungstène, que nous supposons constante pendant l'oxydation et que nous évaluons au point initial i.

IV-422 - Etude préliminaire de l'oxydation d'un ruban de tungstène pur

Nous avons oxydé deux rubans de tungstène pur (rubans n° 21 et 24) à des pressions de quelques 10^{-4} torr, l'un à 1200°C et l'autre à 1520°C ; les courbes d'évolution de la conductance relative Z en fonction de la quantité ($-P_{ox.}$), tracées sur la figure (IV,14), sont des segments de droite qui relient le point 1 (0,1) correspondant à l'état initial du ruban au point 1* ($-\alpha, 0$) correspondant à un ruban totalement transformé en oxydes volatils : nous obtenons $\alpha = 3 \pm 0,1$ à 1200°C et $\alpha = 2,7 \pm 0,1$ à 1520°C . Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (41), de J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et coll. (43) et de P.N. WALSH et coll. (35) qui ont mis en évidence au spectromètre de masse la formation des oxydes volatils WO_2 , WO_3 , $(WO_3)_2$ et $(WO_3)_3$ et montré, à des pressions de quelques 10^{-4} torr, que WO_2 n'apparaît que très peu à 1180°C et que le rapport $WO_2/(WO_3)_n$ entre les quantités d'oxydes détectées est voisin de $1/3$ à 1500°C .

Pendant les manipulations suivantes nous ferons varier la température de 1200 à 1500°C et utiliserons dans tous les cas, compte tenu de la précision de nos mesures, la valeur moyenne $\alpha = 2,85$; nous suppo-

serons également que α n'est pas modifié par la présence de silicium en solution dans le tungstène.

Au cours de ces oxydations nous avons constaté une augmentation progressive du pouvoir emissif total ϵ_t : il semble possible de la relier, comme nous l'avons déjà fait au paragraphe (III-32), à une augmentation de la rugosité superficielle r , qui atteindrait ainsi pour un ruban à moitié transformé en oxydes volatils une valeur voisine de 1,2.

IV-423 - Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé 8 cycles de transformations en régime de combustion stationnaire, en faisant varier la température de 1200 à 1500°C et la pression initiale d'oxygène de 5.10^{-6} à 3.10^{-4} torr environ, et nous avons porté sur la figure (IV,14) les variations de la conductance relative Z en fonction du "rapport atomique" ($P-P_{Ox.}$).

IV-423I - Passage de l'oxydation d'un ruban recouvert de WSi_2 à celle d'un ruban recouvert de W_5Si_3

Trois des cycles d'oxydation effectués sur des rubans recouverts initialement de WSi_2 (rubans n° 17 (II), 17(IV) et 29 (II)), que nous avons déjà utilisés au paragraphe précédent, ont été poursuivis jusqu'à la rupture du métal et nous ont permis de mettre en évidence deux étapes de la transformation du ruban, qui se succèdent dans nos conditions expérimentales : a) l'oxydation de la couche de WSi_2 , b) celle de la couche de W_5Si_3 quand WSi_2 a été totalement transformé en W_5Si_3 .

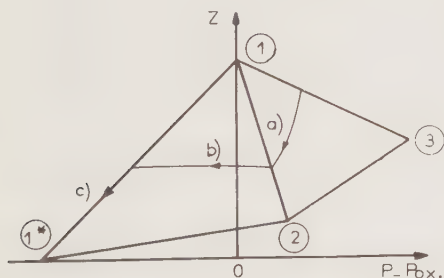


Fig. IV,18 - Schéma des variations de la conductance électrique relative Z en fonction du "rapport atomique" ($P-P_{Ox.}$) pendant l'oxydation en régime de combustion stationnaire d'un ruban recouvert initialement d'une couche de WSi_2

Nous constatons que le "chemin" suivi par le point S dans le diagramme $Z(P-P_{Ox.})$ et schématisé sur la figure (IV,18) présente une cassure nette à la traversée du côté 1 2 et que, simultanément, les mesures de radiance énergétique montrent que la couche superficielle de W_5Si_3 fait place à une couche de tungstène, tandis que les analyses aux rayons X indiquent la présence des trois phases W, W_5Si_3 et WSi_2 pour les points situés à l'intérieur du triangle 123 et des deux phases W et W_5Si_3 seules pour les points situés à l'intérieur du triangle 11*2 : nous décelons aisément ainsi le passage de l'étape a) à l'étape b) et, ce qui confirme la validité de nos hypothèses, la transformation du régime de combustion préférentielle du silicium en un régime de combustion

simultanée du tungstène et du silicium. Lorsque la couche de WSi_2 disparaît, il existe en fait une période de transition, représentée sur la figure (IV,14) par le triangle 12⁻², pendant laquelle la couche de W_5Si_3 est amenée progressivement à sa concentration minimale en silicium. Nous avons observé sur les rubans 17(IV) et 29(II) que le régime de combustion stationnaire cesse à la fin de l'étape a), parce que nos conditions expérimentales correspondent à un régime de passivation stationnaire pendant l'étape b), comme nous l'avons indiqué à l'alinéa (IV-3232) : il est nécessaire alors d'élever la température pour retrouver des conditions permettant la réaction.

IV-4232 - Passage de l'oxydation d'un ruban recouvert de W_5Si_3 à celle de l'âme de tungstène

Quand la couche de W_5Si_3 a été éliminée, une étape c) d'oxydation de l'âme de tungstène succède à l'étape b). La radiance énergétique n'est pas modifiée, puisque la nature de la couche superficielle ne change pas, mais le "chemin" du point S se confond alors avec le côté 11* du triangle, comme le montre la figure (IV,18). Nous avons constaté l'apparition de cette étape finale dans 5 des cycles d'oxydation, comme le montre la figure (IV,14), et vérifié par une analyse aux rayons X que les rubans ne contiennent effectivement alors que du tungstène.

IV-4233 - Evolution de l'épaisseur e_1 de la couche superficielle du tungstène formée pendant l'oxydation

Dans la plupart des conditions expérimentales utilisées nous constatons que l'évolution du point S à l'intérieur du triangle 12^{-1*}, indiquée sur la figure (IV,14), a lieu suivant des parallèles au côté 2^{-1*} passant par les points initiaux i, ce qui signifie que l'épaisseur superficielle e_1 du tungstène reste négligeable. Pour les rubans n° 28 et 31 on observe que le parcours de S ne devient parallèle au côté 2^{-1*} qu'après une période transitoire pendant laquelle e_1 croît donc jusqu'à une valeur stationnaire e_1^{stat} .

L'existence d'une valeur stationnaire de l'épaisseur de la couche superficielle de tungstène indique que deux processus sont en compétition :

- la croissance à cause de la baisse de la concentration superficielle du silicium pendant la formation de SiO_2 , ce qui entraîne la transformation progressive de W_5Si_3 en W
- la décroissance à cause de la combustion du tungstène.

Quand ces deux phénomènes se contrebalancent exactement nous obtenons une épaisseur stationnaire. En supposant voisine de zéro la concentration superficielle du silicium, ce qui semble justifié par l'existence même de la compétition, et en reprenant les hypothèses de calcul déjà indiquées pour obtenir les lois théoriques de croissance des couches, on montre

dans l'annexe (II) que l'épaisseur stationnaire est :

$$e_1^{\text{stat.}} = \frac{D_1}{\psi(0)} \cdot \frac{P_1^+}{v_1(W)} \cdot \left(\frac{\alpha}{P_2^- - P_1^+} + 1 \right) = 9,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{D_1}{\psi(0)}$$

$e_1^{\text{stat.}}$ est exprimée en cm, D_1 en cm^2 par seconde et $\psi(0)$ en atomes-grammes par cm^2 et par seconde ; le coefficient d'interdiffusion dans le tungstène a été déterminé à la section (III-224).

Le tableau suivant rassemble les valeurs de D_1 et de $\psi(0)$ correspondant aux conditions opératoires que nous avons utilisées, ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales de $e_1^{\text{stat.}}$.

Cycle	T _° C	D_1 cm ² /sec	$\psi(0)$ atg/cm ² .sec	$e_1^{\text{stat.}}$ théori- que μ	$e_1^{\text{stat.}}$ mesu- rée μ
17 (II)	1300	$4,4 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0
17 (IV)	1520	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0
19 (I)	1300	$4,4 \cdot 10^{-14}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0
19 (II)	1410	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0
23	"	"	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0
29 (II)	1520	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$7,7 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0
28	1410	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	0,3
31	1520	$9,1 \cdot 10^{-13}$	10^{-10}	$8,4 \cdot 10^{-1}$	1

On constate donc qu'à la série d'expériences regroupées dans la partie supérieure du tableau correspond une épaisseur $e_1^{\text{stat.}}$ théorique inférieure au seuil de sensibilité de notre méthode (0,1 μ) : nous n'avons ainsi pas pu observer, sinon par les variations des propriétés superficielles (pouvoirs émissifs monochromatiques et totaux) et des valeurs du rendement de réaction par choc b, la présence de la couche de tungstène ; pour les rubans n° 28 et 31, en revanche, l'épaisseur $e_1^{\text{stat.}}$ théorique est supérieure au seuil de sensibilité et en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Pour observer plus nettement le phénomène il faudrait abaisser $\psi(0)$ et augmenter la température, mais ceci n'est pas possible car :

- le vide résiduel qui existe dans le réacteur (10^{-8} à quelques 10^{-9} torr) et nos moyens de détection ne permettent pas d'abaisser $\psi(0)$ en-dessous de 10^{-10} atg/cm².sec.,

- la température ne peut être élevée au-dessus de 1500-1550°C car il pourrait y avoir formation d'oxygène atomique ou évaporation du silicium.

BIBLIOGRAPHIE DE LA QUATRIEME PARTIE

- (1) A.W. SEARCY. J. Am. Ceram. Soc. 40, 431-5 (1957)
- (2) V.E. IVANOV, E.P. NECHIPORENKO, V.M. KRIVORUCHKO, V.I. ZMII, A.S. MITROFANOV et O.M. ALEKSANDROV. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1(8), 1360-3 (1965)
- (3) L.N. YEFIMENKO, Ye.P. NECHIPORENKO et V.N. PAVLOV. Fiz. Met. i Metalloved. 16(6), 931-3 (1963) ou The physics of metals and metallography 16(6), 123-5 (1963)
- (4) Ye. P. NECHIPORENKO, L.N. YEFIMENKO, N.N. MATYUSHENKO et L.F. VERKHOROBIN. Fiz. Met.i Metalloved 20(4), 531-4 (1965)
- (5) J.H. WESTBROOK et D.L. WOOD. J. Nucl. Mater. 12(2), 208-15 (1964)
- (6) L.N. YEFIMENKO, L.F. VERKHOROBIN et A.G. SHVYDCHENKO. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1(11), 1911-6 (1965)
- (7) R. KIEFFER, F. BENESOVSKY et E. GALLISTL. Z. Met. 43, 284-91 (1952)
- (8) M.B. BRODSKY et D. CUBICIOTTI. J.A.C.S. 73, 3497-9 (1951)
- (9) P.J. BURKHARDT et L.V. GREGOR. Trans. A.I.M.E. 236(3), 299-305 (1966)
- (10) B.E. DEAL. J. Electrochem. Soc. 110(6), 527-33 (1963)
- (11) B.E. DEAL et A.S. GROVE. J. Appl. Phys. 36(12), 3770-8 (1965)
- (12) J.W. EVANS et S.K. CHATTERJI. J. Phys. Chem. 62, 1064-7 (1958)
- (13) H.C. EVITTS, H.W. COOPER et S.S. FLASCHEN. J. Electrochem. Soc. 111(6), 688-90 (1964)
- (14) F. LUKES et E. SCHMIDT. J. Phys. Chem. Solids, 26, 1353-7(1965)
- (15) K. MOTZFELDT. Acta. Chem. Scand. 18, 1596-1606 (1964)
- (16) A.G. REVESZ, K.H. ZAININGER et R.J. EVANS. Appl. Phys. Letters, 8(3) 57-8 (1966)
- (17) J. SLADKOVA. Czechosl. J. Phys. 13(6), 452-8(1963)
- (18) J.T. LAW. J. Phys. Chem. 61, 1200-5 (1957)

- (19) C. WAGNER. J. Appl. Phys. 29(9), 1295-7 (1958)
- (20) E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW et F.A. BRASSART. J. Electrochem. Soc. 113(8), 834-7 (1966)
- (21) E.J. NOWAK, J.M. DECKERS et M. BOUDART. J. Catalysis 10(2), 177-180 (1968)
- (22) R.W. BARTLETT et P.R. GAGE. Trans. A.I.M.E. 233, 968-74 (1965)
- (23) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et R.R. DILS. J. Electrochem. Soc. 112(6), 583-9 (1965)
- (24) E. FITZER. Plansee Proceedings (1958)
- (25) A. MERZ et K. MUELLER. Abhand. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math., Physik Tech. 1, 417-22 (1962)
- (26) H.L. SCHICK. Thermodynamics of certain refractory compounds Academic Press (1966)
- (27) L. BREWER et O. KRIKORIAN. J. Electrochem. Soc. 103, 38-51 et 701-3 (1956)
- (28) D.A. ROBINS et I. JENKINS. Acta. Met. 3, 598-604 (1955)
- (29) A.W. SEARCY et A.G. THARP. J. Phys. Chem. 64, 1539-42 (1960)
- (30) R. DUCROS. Thèse d'Etat - Nancy (1968)
- (31) D. BRENNAN, D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL. J. Phys. Chem. Solids 14, 117-123 (1960)
- (32) J. EISINGER et J.T. LAW. J. Chem. Phys. 30(2), 410-2 (1959)
- (33) R.E. SCHLIER et H.E. FARNSWORTH. J. Chem. Phys. 30(4), 917-26 (1959)
- (34) D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL. Chemisorption - 2nd edition Butterworths (1964) p.106-107
- (35) P.N. WALSH, J.M. QUETS et R.A. GRAFF. J. Chem. Phys. 46, 1144-53 (1967)
- (36) J.M. SINGLETON. J. Chem. Phys. 45, 2819 (1966)
- (37) H.U. ANDERSON. Thèse U.C.R.L. 10 135 (1962)
- (38) J.A. BECKER, E.J. BECKER et R.G. BRANDES. J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)
- (39) A. CASSUTO et J.P. MIHE. C.R. 266(C), 863-6 (1968)
- (40) R.A. PERKINS et D.D. CROOKS. J. Metals 13, 490 (1961)
- (41) P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON. J. Chem. Phys. 43(2), 737 (1965)
- (42) E. PARTHE, H. SCHACHNER et H. NOWOTNY. Mh. Chem. 86, 182-5 (1955)
- (43) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, A. BÜCHLER, J.L. ENGELKE et S.N. GOLDSTEIN. J. Chem. Phys. 39, 2722(1963)

CONCLUSION

Les méthodes expérimentales et les mécanismes conçus pour les recherches relatives à la carburation et à la décarburation du tungstène se révèlent donc fort utiles dans ces études de la siliciuration du tungstène et de l'oxydation des siliciures et du silicium ; certains phénomènes en compliquent l'application, d'autres, en revanche, en accroissent l'intérêt.

Le monosilane SiH_4 se décompose complètement sur les siliciures de tungstène avec des rendements élevés en donnant de l'hydrogène et du silicium qui diffuse à l'intérieur du métal, et l'étude au spectromètre de masse de la décomposition hétérogène des silanes supérieurs et des radicaux libres éventuellement produits pourrait être très intéressante à cause du manque total de données dans ce domaine ; contrairement à ce qui a été constaté pour la réaction des hydrocarbures sur le carbone, le silicium ne contamine pas la surface et la dissociation de SiH_4 en ses éléments a toujours lieu, mais l'hydrogène formé semble jouer un rôle inhibiteur qui devient important aux pressions supérieures à 10^{-4} torr environ. La décomposition hétérogène de SiH_4 est donc une méthode d'apport du silicium particulièrement précieuse, permettant de réaliser aisément de faibles vitesses d'apport ; pour de grandes vitesses, en revanche, un dépôt de silicium pur peut apparaître sur la surface et fausser les bilans relatifs au silicium introduit dans le ruban.

La mesure de la conductance électrique de rubans très minces de tungstène pendant la siliciuration et l'oxydation des siliciures permet de suivre l'évolution de la structure du solide en continu et sans destruction ; mais, d'une part, nous avons dû compléter la méthode d'interprétation pour tenir compte des dilatations importantes du métal qui ont lieu pendant la formation des siliciures et qui peuvent être négligées dans le cas des carbures et, d'autre part, nous avons rencontré deux difficultés qui n'existent pas pour la carburation : la présence d'un large domaine d'homogénéité pour W_5Si_3 , qui nous a amenés à définir une couche de composition moyenne équivalente, et la fragilisation des rubans, particulièrement au voisinage de la conversion complète en WSi_2 , sous l'influence de tensions et de déformations dues probablement, d'ailleurs, en grande partie aux fortes dilatations. Nous avons montré ainsi que la

transformation du métal en couches superposées de siliciures W_5Si_3 et WSi_2 dépend, comme c'est aussi le cas pour la carburation, de la compétition entre la réaction chimique superficielle et la diffusion du silicium vers l'intérieur : en utilisant une faible vitesse d'apport du silicium, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un régime "réactionnel" pendant lequel les couches croissent linéairement ; nous avons observé également la croissance parabolique des couches de W_5Si_3 et de tungstène contenant du silicium en solution en régime "diffusionnel" et déterminé l'énergie d'activation du coefficient d'interdiffusion dans ces phases. La généralisation de la méthode à d'autres métaux que le tungstène et à d'autres éléments diffusants que le carbone et le silicium semble possible, mais elle risque de se heurter à deux types de difficultés, qui nous sont apparues pendant des essais de siliciuration du niobium et empêchent pratiquement toute investigation approfondie : les unes sont prévisibles et proviennent du fait que le système binaire étudié ne doit pas comporter plus de deux composés (et il y a trois siliciures de niobium), les autres sont plus difficiles à prévoir et résultent d'une fragilisation des rubans causée essentiellement par les fortes dilatations et par l'introduction d'éléments fragilisants (comme l'hydrogène et l'oxygène dans le cas du niobium).

L'oxydation des rubans siliciurés ou recouverts de silicium se révèle plus complexe que celle des carbures à cause de l'existence de deux oxydes du silicium, SiO qui est volatil et SiO_2 qui ne l'est pas ; et elle peut avoir lieu suivant deux régimes : un régime stationnaire de combustion du silicium par vaporisation de SiO à haute température et un régime stationnaire de passivation du métal protégé à basse température par un film de SiO_2 ; un modèle cinétique simple nous permet de rendre compte du brusque passage d'un régime à l'autre que nous avons observé et de justifier, conjointement avec une étude thermodynamique, les conditions de température et de pression dans lesquelles il se produit. Nous avons déterminé ainsi le domaine dans lequel la passivation des rubans peut avoir lieu grâce à la formation d'une couche de silice, mais, pour que la protection existe effectivement, encore faut-il que cette couche ne soit pas désagrégée par un phénomène de "peste", que nous n'avons pas envisagé dans ce travail ni rencontré dans les conditions expérimentales utilisées ; nous avons réalisé également, pendant le régime de combustion stationnaire, la "désiliciuration" des rubans en éliminant progressivement le silicium sous forme d'oxyde volatil SiO , tout comme la formation de CO entraîne la décarburation, mais nous n'avons pas pu obtenir un retrait complet du silicium sans oxyder simultanément le tungstène. Il serait intéressant d'essayer d'appliquer à l'étude d'autres revêtements à base de silicium les méthodes expérimentales et les mécanismes que nous venons d'exposer ; les premiers essais d'oxydation des siliciures de niobium à basse pression nous ont, d'ailleurs, indiqué également l'existence d'une transition brutale entre un régime de passivation stationnaire et un régime de combustion stationnaire.

NOMENCLATURE

- a_{Si} et a_W : activité du silicium et activité du tungstène
- b et B : rendement de réaction par choc et rendement global du réacteur
- C : concentration en silicium
- d_W et d_i : masse volumique du tungstène et masse volumique de la phase i
- D_i : coefficient d'interdiffusion dans la couche i
- e_i et E_i : épaisseur absolue et épaisseur relative des couches constituées de la phase i
- e_W^o et e_i^o : épaisseur initiale du ruban de tungstène et épaisseur totale du ruban complètement converti en la phase i
- g : densité de chocs des molécules gazeuses sur le ruban
- G : débit de gaz sortant du réacteur (indice "a" si le ruban est éteint, indice "r" si le ruban est allumé)
- i : indice de repérage des couches constituées de la phase i ($i=1$ pour la solution solide du silicium dans le tungstène, $i=2$ pour W_5Si_3 , $i=3$ pour WSi_2 et $i=1^*$ pour le tungstène éliminé sous forme d'oxydes volatils)
- I : intensité du courant traversant le ruban
- k : constante des lois de croissance des épaisseurs de couche
- K : constante d'équilibre chimique
- l : longueur du ruban
- m : masse initiale du ruban
- M : masse atomique ou masse molaire
- n : ordre cinétique de réaction
- p et p' : pression stationnaire de silane ou d'oxygène dans le réacteur (indice "a" si le ruban est éteint, indice "r" si le ruban est allumé) et pression totale dans le volume étalonné d'accumulation des gaz V

- P et P_i : "rapport atomique" du ruban correspondant au silicium apporté et "rapport atomique" de la phase i
- $P_{ox.}$: "rapport atomique" du ruban correspondant à l'oxygène consommé
- q : section efficace de pompage à la sortie du réacteur
- Q : énergie d'activation de réaction
- r : rugosité superficielle du ruban
- R et R^0 : résistance électrique et résistance électrique initiale du ruban
- R : constante des gaz parfaits
- R_a : radiance énergétique totale de la surface du ruban
- s : vitesse de pompage à la sortie du réacteur
- S : surface du ruban
- t : temps
- T et T_B : température vraie et température de brillance du ruban
- T_F et T_R : températures lues en pointant le pyromètre sur le fond de velours et sur le ruban pendant la mesure du pouvoir émissif monochromatique.
- v_i : volume molaire partiel
- V : volume étalonné d'accumulation des gaz
- V : tension aux bornes du ruban
- Z et Z_i : conductance électrique relative du ruban et conductance électrique relative de la phase i
- α : coefficient stoechiométrique de la réaction d'oxydation du tungstène
- ϵ_λ et ϵ_t : pouvoir émissif monochromatique et pouvoir émissif total de la surface
- ρ_W et ρ_i : résistivité électrique du tungstène et résistivité électrique de la phase i
- v_m : nombre total moyen de chocs subis par chaque molécule sur le ruban
- θ : fraction de surface
- γ : probabilité d'adsorption des molécules gazeuses au cours d'un choc sur le ruban
- $\psi_{(O)}$: flux d'oxygène qui disparaît sur le ruban
- $\psi_{(Si)}$: flux de silicium qui se fixe sur le ruban

Nom de l'étudiant : GELAIN

Nature de la Thèse : Sciences Physiques (**Sciences Appliquées**)

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
NANCY, le 29. 11. 68
Le Doyen,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 7 Décembre 1968
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 448 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1968

